(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



(43) Date de la publication internationale 11 janvier 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale WO 01/02385 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷:

C07D 401/04, A01N 43/56,

C07D 491/04, 417/14, 405/14, 401/14, 413/14, 409/14 //

(C07D 491/04, 317:00, 221:00)

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/01816

- (22) Date de dépôt international: 29 juin 2000 (29.06.2000)
- (25) Langue de dépôt:

français

(26) Langue de publication:

français

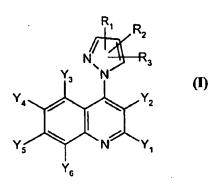
- (30) Données relatives à la priorité: 99/08596 30 juin 1999 (30.06.1999) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): AVEN-TIS CROPSCIENCE S.A. [FR/FR]; 55, avenue René Cassin, F-69009 Lyon (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): EMERIC, Gilbert [FR/FR]; 97, chemin des Tuileries, F-69570 Dardilly (FR). GARY, Stéphanie [FR/FR]; 19 bis, rue de Montribloud, F-69009 Lyon (FR). GERUSZ, Vincent [FR/FR]; 39, rue Louis Bouquet, F-69009 Lyon (FR). GOURLAOUEN, Nelly [FR/FR]; 5, rue de Beynes,

F-78200 Magnanville (FR). HARTMANN, Benoît [FR/FR]; 25, rue du Brûlet, F-69110 Sainte-Foy-Lès-Lyon (FR). HUSER, Nathalie [FR/FR]; Le Paredor, 36, rue de Lattre de Tassigny, F-69009 Lyon (FR). LACHAISE, Hélène [FR/FR]; 11, chemin de Montpellas, F-69009 Lyon (FR). LE HIR DE FALLOIS, Loïc [FR/FR]; 19, rue des Chartreux, F-69001 Lyon (FR). PEREZ, Joseph [FR/FR]; 19, allée D - rue Ernest Fabrègue, F-69009 Lyon (FR). WEGMANN, Thomas [DE/FR]; 21, route de Saint-Romain, F-69450 Saint-Cyr-au-Mont d'Or (FR).

- (74) Mandataire: BALMEFREZOL, Ludovic; Aventis Crop-Science S.A., Dépt. Propriété Industrielle, Boîte postale 9163, F-69263 Lyon Cedex 09 (FR).
- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,

[Suite sur la page suivante]

- (54) Title: 1-(QUINOLIN-4-YL)-1H-PYRAZOLE DERIVATIVES AND THEIR USE AS FUNGICIDES
- (54) Titre: DERIVES DE 1-(QUINOLIN-4-YL)-1H-PYRAZOLE ET LEUR UTILISATION COMME FONGICIDES



- (57) Abstract: The invention concerns compounds of general formula (I) wherein R₁, R₂, are different, their use as fungicides, in particular in the form of fungicidal compositions, and the methods for controlling phytopathogenic fungi using said compounds and compositions.
- (57) Abrégé: Composés de formule générale (I) dans laquelle R₁ et R₂ sont différents leur procédé de préparation, leur utilisation comme fongicides, notamment sous forme de compositions fongicides, ainsi que les procédés de contrôle des champignons phytopathogènes des cultures à l'aide de ces composés ou de ces compositions.





MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se réfèrer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT. WO 01/02385 PCT/FR00/01816

DERIVES DE 1-(QUINOLIN-4-YL)-1H-PYRAZOLE ET LEUR UTILISATION COMME FONGICIDES

Domaine de l'invention 5

[0001] La présente invention concerne de nouveaux composés comportant un groupe pyrazole, leur procédé de préparation, leur utilisation comme fongicides, notamment sous forme de compositions fongicides, ainsi que les procédés de contrôle des champignons phytopathogènes des cultures à l'aide de ces composés ou de ces compositions.

État de la technique

10

15

20

25

35

[0002] Des très nombreux composés comportant un groupe pyrazole sont déjà connus et largement illustrés dans la littérature. À titre d'exemple, le brevet US 4,622,330 décrit des dérivés du pyrazole possédant des activités anti-parasitaires.

Plus spécifiquement, les brevets US 5,760,056 et WO-A-97/17064 décrivent des dérivés de quinolyl-pyrazoles possédant un groupement adamantylcarboxylique et utiles dans le traitement thérapeutique de troubles du système nerveux central.

Les demandes de brevets EP-A-0703234 et DE-A-19636509 décrivent notamment des composés fongicides possédant une structure quinolyl-pyrazole dont le cycle pyrazole porte éventuellement un seul substituant.

[0003] Les dérivés connus de quinolyl-pyrazoles, et notamment ceux connus pour leur activité fongicide, présentent cependant de nombreux inconvénients, bien connus de l'utilisateur de tels composés, c'est-à-dire celui confronté aux problèmes de lutte contre les maladies fongiques des plantes : faible activité, composés efficaces sur une relativement faible gamme de maladies fongiques, faible sélectivité, toxicité, voire 30 écotoxicité.

Autrement dit, les composés fongicides connus sont faiblement actifs et/ou possèdent un spectre d'activité relativement étroit. Afin d'éradiquer toutes les différentes espèces de champignons s'attaquant aux plantes, l'utilisateur doit par exemple utiliser plusieurs produits, dont il doit connaître exactement le spectre et les doses d'application. L'utilisation de plusieurs produits va de plus à l'encontre des modes de traitement des cultures préconisés aujourd'hui, où les doses d'application doivent être les plus faibles possible, dans le but évident de protection de l'environnement.

20

25

30

De plus, l'emploi de grandes quantités de produits et/ou de plusieurs produits fongicides différents sont bien souvent nuisibles aux cultures (toxicité des produits).

L'emploi de grandes quantités de produits dans le traitement des maladies fongiques entraîne dans certains cas l'apparition de souches fongiques résistantes à ces produits. C'est la raison pour laquelle il est toujours nécessaire de proposer à l'utilisateur de nouvelles molécules anti-fongiques.

10 [0004] Un objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés ayant un large spectre d'action sur les champignons phytopathogènes des cultures.

Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés ayant un large spectre d'action sur les champignons phytopathogènes des cultures permettant de résoudre les problèmes spécifiques rencontrés.

Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés actifs à faibles doses sur les champignons phytopathogènes des cultures.

Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés ayant un large spectre d'action amélioré sur les champignons phytopathogènes des cultures.

Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés ayant un large spectre d'action amélioré sur les champignons phytopathogènes des cultures et possédant une toxicité et/ou une écotoxicité réduite.

Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés ayant un large spectre d'action amélioré sur les champignons phytopathogènes des cultures comme les céréales, le riz, le maïs, le tournesol, les arbres fruitiers, les arbres forestiers, la vigne, les cultures oléagineuses, les cultures maraîchères, les solanées, la betterave, etc.

Définition générale de l'invention :

[0005] De façon tout à fait surprenante, il a été trouvé que ces objets peuvent être réalisés en totalité ou en partie, par des composés comportant un motif quinolyl-pyrazole, dans lequel le pyrazole comporte au moins deux substituants différents.

10

15

20

25

[0006] La présente invention concerne des composés de formule générale (I) :

composés de formule (I) dans laquelle :

R₁ et R₂ sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, alkoxy, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alkoxysulfonyle, alkynyle, alkényloxy, alkynyloxy, alkénylthio, alkynylthio, cycloalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkénylcarbonyloxy, alkynylcarbonyloxy, alkoxycarbonyle, alkoxyalkylcarbonyle, alkényloxycarbonyle, alkynyloxycarbonyle, hétérocyclylcarbonyl, cycloalkyl-carbonyle, cycloalkyl-oxycarbonyle, cycloalkylalkyloxycarbonyle, hétérocyclyl-oxycarbonyle, hétérocyclylalkoxycarbonyle, thioalkylthiocarbonyle, alkoxythiocarbonyle, thioalkyle,

un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle,

le radical hydroxy, le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical NR_4R_5 , $C(=O)NR_4R_5$, $C(=S)NR_4R_5$, un radical $C(=NR_4)R_5$, un atome d'halogène, le radical sulfonyle, le radical sulfonyle, le radical phosphoryle et le radical phosphone,

ou bien,

 R_1 et R_2 peuvent former ensemble un cycle de 4 à 7 atomes, contenant 2 à 3 atomes d'oxygène et/ou d'azote, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy, amino et NR_4R_5 ;

• R₃ est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alkoxysulfonyle, alkoxysulfonyle, alkynyle,

10

15

20

25

30

alkényloxy, alkénylthio, alkynylthio, cycloalkyle, alkynyloxy, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyl, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkénylcarbonyloxy, alkynylcarbonyloxy, alkoxycarbonyle, alkényloxycarbonyle, alkynyloxycarbonyle, cycloalkyloxycarbonyle, cycloalkylalkyloxycarbonyle, hétérocyclyloxycarbonyle, hétérocyclylalkoxycarbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, le radical hydroxy, le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical NR₄R₅, $C(=O)NR_4R_5$, $C(=S)NR_4R_5$ et un radical $C(=NR_4)R_5$,

R₄ et R₅, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alkoxysulfonyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyloxy, alkénylthio, alkynylthio, cyanoalkyle, alkoxyalkyle, alkoxycarbonylalkyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle. hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkoxycarbonyle, alkényloxycarbonyle, alkynyloxycarbonyle, cycloalkyloxycarbonyle, cycloalkylalkyloxycarbonyle, hétérocyclyloxycarbonyle, hétérocyclylalkoxycarbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le

le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical OR₆, amino, alkylamino, dialkylamino, aminoalkyle, alkylaminoalkyle et dialkylaminoalkyle, hydrazino,

ou bien,

 R_4 et R_5 peuvent former ensemble un cycle de 4 à 7 atomes, contenant 2 à 3 atomes d'oxygène et/ou d'azote, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy, amino et NR_7R_8 ;

• R₆ représente l'hydrogène, un radical alkyle, aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétértoarylalkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclyle, hétérocyclyalkyle et alkoxycarbonylalkyle,

1 10

15

20

35

R₇ et R₈, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alkoxysulfonyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyloxy, alkénylthio, alkynylthio, cyanoalkyle, alkoxyalkyle, alkoxycarbonylalkyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkoxycarbonyle, alkényloxycarbonyle, alkynyloxycarbonyle, cycloalkyloxycarbonyle, cycloalkylalkyloxycarbonyle, hétérocyclyloxycarbonyle,

hétérocyclylalkoxycarbonyle,

un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, arylalkyle, hétéroarylalkyle,

le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical OR₆, amino, alkylamino, dialkylamino, aminoalkyle, alkylaminoalkyle et dialkylaminoalkyle, hydrazino,

ou bien,

R₇ et R₈ peuvent former ensemble un cycle de 4 à 7 atomes, contenant 2 à 3 atomes d'oxygène et/ou d'azote, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy et amino;

les radicaux Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène; le radical hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano ou pentafluorosulfonyle, un radical alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyle, haloalkylsulfonyle, alkoxysulfonyle,

un groupe cycloalkyle, halocycloalkyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkénylthio, alkynylthio,

un radical aryle ou hétéroaryle éventuellement substitué,

un radical amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle,

alkoxycarbonyle.

le radical carboxy, le radical carbamoyle, un radical N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, alkoxycarbonyle et un radical alkylcarbonyle,

ou bien

deux radicaux adjacents choisis parmi Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ pouvant également former, ensemble et avec les deux atomes de carbone qui les portent, un cycle aromatique à 6 chaînons, ou deux radicaux adjacents choisis parmi Y1, Y2, Y3, Y4, Y5 et Y6 pouvant également former ensemble un radical divalent méthylène-di-oxy;

10

15

20

25

30

35

- l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, mercapto, NR₄R₅, cyano, nitro, alkyle, alkoxyalkyle, aryle, hétéroaryle, halogène, alkoxy, alkylthio, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkénylcarbonyle, alkénylcarbonyloxy, alkynylcarbonyle, alkynylcarbonyloxy, arylcarbonyl, arylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonyl, hétéroarylcarbonyloxy, aryloxy, arylthio, hétéroaryloxy, hétéroarylthio, halogénoalkoxy, perhalogénoalkoxy, cyanoalkylcarbonyloxy, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyle, cycloalkylcarbonyloxy, hétérocyclylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyloxy, aryloxyalkylcarbonyloxy, alkylcarbonylalkylcarbonyloxy, alkoxycarbonylalkylcarbonyloxy, arylcarbonylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonylcarbonyloxy, alkoxyalkoxyalkylcarbonyloxy et alkylthioalkylcarbonyloxy,
- l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, mercapto, oxo, cyano, nitro, cyanato, thiocyanato, formyle, propylène-diyle, amino, alkylamino, dialkylamino, pentafluorosulfonyle, aryle, hétéroaryle, halogène, alkyle, haloalkyle, perhaloalkyle, alkényle, alkynyle, alkoxy, alkylthio, haloalkoxy, perhaloalkoxy, alkoxyalkyle, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkénylcarbonyle, alkénylcarbonyloxy, alkynylcarbonyle, alkynylcarbonyloxy, arylcarbonyl, arylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonyle, hétéroarylcarbonyloxy, aryloxy, arylthio, hétéroaryloxy, hétéroarylthio, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyle et hétérocyclylcarbonyle,

leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles formes tautomères,

ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques des composés de formule (I) tels qu'ils viennent d'être définis.

5

10

15

20

25

30

35

[0007] Dans les définitions précédentes des radicaux R_1 à R_8 et Y_1 à Y_6 , il doit être compris que :

- les radicaux ou groupements alkyle, alkényle, alkynyle, (ainsi que les radicaux dérivés, comme alkoxy, alkoxycarbonyle, etc.) comportent de 1 à 6 atomes de carbone (de 2 à 6 pour les radicaux alkényle et alkynyle) en chaîne linéaire ou ramifiée ;
- les radicaux cycloalkyle contiennent de 3 à 7 atomes de carbone, les cycles étant partiellement ou totalement saturés, par exemple cyclopropyle, cyclopentyle, cyclopentényle, cyclohexyle, cyclohexényle;
- les radicaux hétérocyclyle contiennent de 3 à 7 atomes, parmi lesquels 1, 2 ou 3 sont choisis parmi azote, oxygène et soufre, les autres étant des atomes de carbone, les cycles étant partiellement ou totalement saturés, par exemple aziridyle, morpholyle, thiomorpholyle, pipéridyle, pipérazinyle, pyrrolidinyle, imidazolidinyle, thioimidazolidinyle, isoxazolyle, isothiazolyle, tétrahydropyridinyle, 1,3-dioxolyle;
- par radical aryle, on entend le radical phényle ou le radical naphtyle ;
- par radical hétéroaryle, on entend un radical hétéroaromatique mono ou bicyclique de 3 à 10 chaînons pouvant comporter jusqu'à 3 hétéroatomes identiques ou différents et choisis parmi azote, oxygène et soufre. Des exemples de radicaux aromatiques sont le radical pyridyle, quinolyle, quinoxalyle, furyle, thiényle, pyrrolyle, pyrazinyle, pyridazinyle,

[0008] Par ailleurs, les termes génériques suivants sont utilisés avec les significations suivantes :

- halogène signifie fluor, chlore, brome ou iode;
- les radicaux halogénés peuvent comporter un ou plusieurs atomes d'halogènes identiques ou différents ;
- le radical acyle signifie alkylcarbonyle, ou cycloalkylcarbonyle;
- lorsqu'un radical est disubstitué, les deux substituants peuvent être identiques ou différents ;
- lorsque le radical amino est disubstitué, les deux substituants peuvent constituer un hétérocycle azoté saturé ou insaturé, de 4 ou 6 atomes ;

15

20

25

- lorsque le radical carbamoyle est disubstitué, les deux substituants peuvent constituer un hétérocycle azoté saturé ou insaturé, de 4 ou 6 atomes ;

[0009] Des modes de réalisations préférés de l'invention sont ceux où les produits de formule (I) présentent en outre l'une et/ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

- R₁ et R₂ sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, alkoxyalkyle, alkylthioalkylke, hydroxyalkyle, aminoalkoxyalkyle, N-alkylaminoalkoxy-alkyle, N.N-dialkylaminoalkoxyalkyle, aminoalkylthioalkyle, N-alkyl-aminoalkyl-thioalkyle, N,N-dialkylaminoalkylthioalkyle, alkényle, cycloalkyle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyl, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkylcarbonyloxyalkyle, alkénylcarbonyloxyalkyle, alkynylcarbonyloxyalkyle, alkoxycarbonyle, cycloalkylalkoxycarbonyle,
 - un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, aryloxyalkyle, hétéroaryloxyalkyle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, arylcarbonyloxyalkyle, hétéroarylcarbonyloxyalkyle, le radical hydroxy, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, un radical NR_4R_5 , $CH_2NR_4R_5$, $C(=O)NR_4R_5$, et un radical $C(=NR_4)R_5$,
- R₃ est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle, alkylthio, alkényle, alkynyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkoxycarbonyle,

le radical hydroxy, le radical mercapto, le radical carboxy, et un radical NR_4R_5 ,

- R₄ et R₅, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle, alkylthio, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyloxy, cyanoalkyle, alkoxyalkyle, alkoxycarbonylalkyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkoxycarbonyle,
- un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, le radical mercapto, le radical cyano, un radical OR₆, amino, alkylamino, dialkylamino, aminoalkyle, alkylaminoalkyle et dialkylaminoalkyle,

 R₆ représente l'hydrogène, un radical alkyle, aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétértoarylalkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclyle, hétérocyclyalkyle, et alkoxycarbonylalkyle,

5

10

15

20

25

30

35

les radicaux Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, le radical hydroxy, mercapto, nitro, cyano ou pentafluorosulfonyle, un radical alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio,

un radical alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyloxy, alkénylthio, alkynylthio,

un radical amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle,

le radical carboxy, alkoxycarbonyle et un radical alkylcarbonyle,

ou bien

deux radicaux adjacents choisis parmi Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ pouvant également former, ensemble et avec les deux atomes de carbone qui les portent, un cycle aromatique à 6 chaînons,

- l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy. mercapto, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, cyano, nitro, aryle, hétéroaryle, halogène, alkoxy, alkylthio, aryloxy, arylthio, hétéroaryloxy, hétéroarylthio, halogénoalkoxy, perhalogénoalkoxy, cyanoalkylcarbonyloxy, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyle, cycloalkylcarbonyloxy, hétérocyclylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyloxy, aryloxyalkylcarbonyloxy, alkylcarbonylalkylcarbonyloxy, alkoxycarbonylalkylcarbonyloxy, arylcarbonylcarbonyloxy, hétéroarvlcarbonvlcarbonyloxy, alkoxyalkoxyalkylcarbonyloxy et alkylthioalkylcarbonyloxy,
 - l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi oxo, cyano, nitro, formyle, propylène-diyle, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, aryle.

hétéroaryle, halogène, alkyle, haloalkyle, perhaloalkyle, alkoxy, alkylthio, haloalkoxy, perhaloalkoxy, alkoxyalkyle, alkylcarbonyle, alkoxycarbonyle, aryloxy, cycloalkyle et hétérocyclyle,

leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles formes tautomères,

ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques des composés de formule (I) tels qu'ils viennent d'être définis.

- 10 [0010] De manière avantageuse, on préfère encore les composés de formule (I) possédant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :
- R₁ et R₂ sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, hydroxyalkyle, alkoxyalkyle, alkylthioalkylke, aminoalkoxyalkyle, N-alkylaminoalkoxy-alkyle, N,N-dialkylaminoalkoxyalkyle, aminoalkyl-15 thioalkyle, N-alkylaminoalkyl-thioalkyle, N,N-dialkylaminoalkylthioalkyle, alkényle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyl, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkylcarbonyloxyalkyle, alkoxycarbonyle, cycloalkylalkoxycarbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, aryloxyalkyle, 20 hétéroaryloxyalkyle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, le radical carboxy, un radical NR₄R₅, CH₂NR₄R₅, C(=O)NR₄R₅, et un radical $C(=NR_4)R_5$
 - R₃ est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle, alkylthio, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkoxycarbonyle, le radical carboxy, et un radical NR₄R₅,
- R₄ et R₅, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle, alkoxyalkyle, alkoxyalkyle, alkoxycarbonylalkyle, cycloalkyle, hétérocyclylalkyle, hétérocyclylalkyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, et un radical OR₆,
- R₆ représente l'hydrogène, un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétértoarylalkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclyle, et hétérocyclyalkyle,

10

30

- les radicaux Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, le radical hydroxy, un radical alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkoxyalkyle et haloalkoxyalkyle,
- l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, halogène, alkoxy et halogénoalkoxy,
- l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi oxo, halogène, alkyle, haloalkyle, perhaloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, perhaloalkoxy, alkoxyalkyle, alkylcarbonyle, alkoxycarbonyle et aryloxy,

leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles 20 formes tautomères,

ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques des composés de formule (I) tels qu'ils viennent d'être définis.

- [0011] De manière particulièrement avantageuse, on préfère encore les composés de formule (I) possédant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :
 - R₁ et R₂ sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, alkoxyalkyle, hydroxyalkyle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyl, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkylcarbonyloxyalkyle, alkoxycarbonyle, cycloalkylalkoxycarbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroaryloxyalkyle, hétéroaryloxyalkyle,
 le radical carboxy et un radical C(=O)NR₄R₅,
- R₃ représente l'hydrogène,
 - R₄ et R₅, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical

10

15

25

35

alkyle, alkoxy et alkoxycarbonylalkyle,

- les radicaux Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle et alkoxy,
- l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, halogène, alkoxy et haloalkoxy,
- l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi oxo, halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, perhaloalkoxy et alkoxycarbonyle,

leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles formes tautomères,

ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques des composés de formule (I) tels qu'ils viennent d'être définis.

[0012] On préfère enfin les composés de formule (I) choisis parmi le ou la :

- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle;
- 3-(méthoxyméthyl)-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(3-nitrophényl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate méthyle;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-N,N-diéthyl-5-(méthoxyméthyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolyl)-*N*-méthoxy-5-(méthoxyméthyl)-*N*-méthyl-1*H*-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(2-méthoxyéthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle;
 - 5-(2-méthoxyéthyl)-1-(7-méthoxy-4-quinolyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle;

20

- 1-[2,8-bis(trifluorométhyl)-4-quinolyl-*N*-méthoxy-3-(méthoxyméthyl)-*N*-méthyl-1*H*-pyrazole-4-carboxamide;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-3-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle;
- 1-(6-fluoro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle;
 - 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de 2-éthoxyéthyle;
 - N-méthoxy-3-(méthoxyméthyl)-N-méthyl-1-[8(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxamide;
 - [1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-yl](1,3-thiazolidin-3-yl)méthanone;
 - 2-[1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]-2-propanol;
- l-(7-chloro-4-quinolyl)-*N*-méthoxy-5-(méthoxyméthyl)-*N*-propyl-1*H*-pyrazole-4-carboxamide;
 - 5-({4-méthoxycarbonyl}-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazol-5-yl}méthoxy)isophtalate de diméthyle;
 - 1-(7-chloro-4-quinolyl)-*N*-isopropyl-*N*-méthoxy-5-(méthoxyméthyl)--1*H*-pyrazole-4-carboxamide;
 - 4-[{[1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-yl] carbonyl}(méthoxy)amino]butanoate de méthyle;
 - 5-[(heptanoyloxy)méthyl]-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1H-pyrazole-4-carboxylate de méthyle;
- la 7-chloro-4-{5-méthoxyméthyl}-4-[5-trifluorométhyl}-1,2,4-oxadiazol-3-yl]-1H-pyrazol-1-yl}; quinoléine
 - methyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-{[(1;1-dimethylethyl)sulfanyl]methyl}-1H-pyrazole-4-carboxylate;
 - l-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbaldehyde;
 - [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(1-phenylethenyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;
 - 1-{3-[(methyloxy)methyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone;
- methyl 3-[(methyloxy)methyl]-5-(methylsulfanyl)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxylate;
 - methyl 5-chloro-3-[(methyloxy)methyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-

15

- quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxylate;
- (1E)-1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone oxime;
- 1-(2;7-dimethyl-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- N-methyl-1-[2-methyl-8-(1-methylethyl)-4-quinolinyl]-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-[2-methyl-7-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(2;5;7-trimethyl-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-2;8-dimethyl-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(6;8-dichloro-2-methyl-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(8-methyl-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(2;8-dimethyl-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-[2-methyl-8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(6-chloro-2;8-dimethyl-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(2-methyl-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - N-methyl-1-[2-methyl-8-(methyloxy)-4-quinolinyl]-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(2;6;8-trimethyl-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- 1-[5-chloro-2-methyl-8-(methyloxy)-4-quinolinyl]-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(5;7-dichloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 5-(hydroxymethyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(6-chloro-2;8-dimethyl-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[2-(methyloxy)ethyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;

- N-methyl-N-(methyloxy)-5-[2-(methyloxy)ethyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- N-methyl-N-(methyloxy)-5-[2-(methyloxy)ethyl]-1-[7-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- N;5-dimethyl-N-(methyloxy)-1-[2-methyl-8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4carbaldehyde O-methyloxime;
 - 5-(bromomethyl)-1-(5;7-dichloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-3-(dibromomethyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanol;
- (1E)-1-{3-[(methyloxy)methyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone O-(cyclopropylmethyl)oxime;
 - N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1-[7-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1-[2-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - methyl 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-4;5-dihydro-5-isoxazolecarboxylate;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(cyclopropylcarbonyl)-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - ethyl 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-oxopropanoate;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyldisulfanyl)-5-
- 30 [(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(ethyldisulfanyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-[(1-methylethyl)disulfanyl]-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- ethyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbimidothioate;
 - (1E)-1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-

15

25

- yl}-1-propanone O-methyloxime;
- (3E)-4-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-buten-2-one;
- ethyl (2Z;4E)-5-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-hydroxy-2;4-pentadienoate;
- 2-propenyl (2E)-3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-2-propenoate;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(ethyloxy)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- 4-(3-[(methyloxy)methyl]-4-{5-[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-1H-pyrazol-1-yl)-8-(trifluoromethyl)quinoline;
 - 7-chloro-4-{4-[(ethyloxy)methyl]-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}quinoline;
 - (Z)-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}[(methyloxy)imino]methyl methanesulfonate;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-(methylsulfanyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(ethylsulfanyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- {1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}acetonitrile;
 - 3-(hydroxymethyl)-N;N-dimethyl-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - {1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-[3-(4-fluorophenyl)-1;2;4-oxadiazol-5-yl]-1H-pyrazol-5-yl}methyl methyl ether;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(methyloxy)-N;5-bis[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(3-phenyl-1;2;4-oxadiazol-5-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;
- 2-oxiranylmethyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboximidoate;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-[(cyclopropylmethyl)oxy]-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboximidamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboximidoyl chloride;
 - 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-N;N-dimethyl-4;5-dihydro-5-isoxazolecarboxamide;

20

- (1Z)-1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone O-(2-methylpropanoyl)oxime;
- (1E)-1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone O-(cyclopropylcarbonyl)oxime;
- 1-(8-fluoro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1-(7-methyl-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-({[2-(methyloxy)-5-nitrophenyl]oxy}methyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 5-{[(2-bromo-3-pyridinyl)oxy]methyl}-N-methyl-N-(methyloxy)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 5-{[(4'-bromo[1;1'-biphenyl]-4-yl)oxy]methyl}-N-methyl-N-(methyloxy)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- 5-chloro-N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - methyl {[({1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}carbonyl)(methyl)amino]oxy}(oxo)acetate;
 - 1-{1-(7-fluoro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-1-propanone;
 - (1E)-1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone O-[2-(methyloxy)acetyl]oxime;
 - 4-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}benzaldehyde;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-({[2-(ethylsulfanyl)phenyl]oxy}methyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-(propyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - l-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-(2-propenyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-[(1-methylpropyl)oxy]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-[(1-methylethyl)oxy]-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- methyl 4-{[({1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}carbonyl)(methyl)amino]oxy}butanoate;
 - N-(3-butenyloxy)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-

15

- [(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(ethyloxy)methyl]-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- 4-{4-{4;5-bis[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}-7-bromoquinoline;
- (3-{1-(6-fluoro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl acetate;
- 4-{4-{4;5-bis[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}-6-fluoroquinoline;
- 7-ethyl-4-(5-[(methyloxy)methyl]-4-{5-[(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-1H-pyrazol-1-yl)quinoline;
 - 4-{4-{4;5-bis[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}-7-ethylquinoline;
 - 3-{[(3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl]oxy}propanenitrile;
 - methyl 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-4-methyl-5-isoxazolecarboxylate;
 - 1;1-dimethylethyl 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolecarboxylate;
- 3-{[(3-{1-(7-ethyl-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl]oxy}propanenitrile;
 - {1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-[2-(trifluoromethyl)phenyl]-1H-pyrazol-5-yl}methyl methyl ether;
- 7-chloro-4-(5-[(methyloxy)methyl]-4-{4-[(trifluoromethyl)oxy]phenyl}-25 1H-pyrazol-1-yl)quinoline;
 - methyl 5-[(methyloxy)methyl]-1-(6;7;8-trichloro-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carboxylate;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-{[(1-methylcthyl)oxy]methyl}-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- methyl 3-[(methyloxy)methyl]-5-(2-thienyl)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxylate;
 - 7-chloro-4-(5-[(methyloxy)methyl]-4-{3-[(methyloxy)methyl]-1;2;4-oxadiazol-5-yl}-1H-pyrazol-1-yl)quinoline;
 - [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(1;3-thiazol-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;
 - [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(4;5-dihydro-1;3-thiazol-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;

20

- 1;1-dimethylethyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxylate;
- 1-(7-cyano-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- [4-[5-(bromomethyl)-3-isoxazolyl]-1-(7-bromo-4-quinolinyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N'-phenyl-1H-pyrazole-4-carbohydrazide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(2;5-dichlorophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(1;1-dimethylethyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide;
 - (1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-{[methyl(methyloxy)amino]carbonyl}-1H-pyrazol-5-yl)methyl 2-methylpropanoate;
- N-ethyl-1-(6-fluoro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(cyclopropylmethyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-4;6-dimethyl-4H-1;2;4-oxadiazin-5(6H)-one;
 - N-(4-chloro-2-butynyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - methyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxylate;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-(ethylsulfanyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - l-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-N-(4-morpholinyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-(methylsulfanyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - (1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-{[methyl(methyloxy)amino]carbonyl}-1H-pyrazol-5-yl)methyl cyclopropanecarboxylate;
 - (1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-{[methyl(methyloxy)amino]carbonyl}-1H-pyrazol-5-yl)methyl 2-thienylacetate;
- 7-chloro-4-(5-[(methyloxy)methyl]-4-{1-[3-(methyloxy)propyl]-1H-imidazol-5-yl}-1H-pyrazol-1-yl)quinoline;
 - [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(1-methyl-1H-imidazol-5-yl)-1H-pyrazol-5-

10

20

- yl]methyl methyl ether;
- {1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}[(trimethylsilyl)oxy]acetonitrile;
- [1-(7-bromo-4-quinolinyl)-4-(1-piperidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;
- methyl {4-(1-piperidinylcarbonyl)-1-[7-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazol-5-yl}methyl ether;
- 5-amino-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carbonitrile;
- 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-2-thiophenecarbaldehyde;
- [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(5-ethenyl-1;3-oxazol-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;
- 1-(2-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-1;3-oxazol-5-yl)ethyl acetate;
- [1-(7-bromo-4-quinolinyl)-4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;
 - {4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1-[7-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazol-5-yl}methyl methyl ether;
 - [1-(7-ethyl-4-quinolinyl)-4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;
 - [1-(6-fluoro-4-quinolinyl)-4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;
 - N'-(2-chlorophenyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide;
- l-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(2;4-dichlorophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide;
 - l-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(2;6-dichlorophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-N'-(3-methylphenyl)-1H-pyrazole-4-carbohydrazide;
 - N'-(3-chlorophenyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide;
 - N'-(3-chloro-4-methylphenyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(3;4-dichlorophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(4-cyanophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-

15

20

25

30

pyrazole-4-carbohydrazide;

- (3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl phenyl sulfone;
- (3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl ethyl sulfoxide;
- [4-(4-chlorophenyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;
- 1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-phenyl-2-propyn-1-one;
- N-({1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}methyl)-3-(methyloxy)-1-propanamine,

ainsi que leurs éventuelles formes tautomères, leurs sels, N-oxydes et complexes métalloques et métalloques.

[0013] Parmi les composés de formule (I) tels qu'ils viennent d'être définis, un groupe de composés particulièrement intéressants est constitué par les composés de formule générale (IV):

cas particulier des composés de formule (I) pour lesquels R_3 représente l'hydrogène et R_1 et R_2 sont respectivement en position 4 et 5 du noyau pyrazole, R_2 , Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 et Y_6 étant tels que définis précédemment,

et R₁ représente un groupe carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, N-alkyl,N-alkoxyalkylcarbamoyle, N-alkoxycarbamoyle, N-alkyl-N-aminoalkylcarbamoyle, N,N-diaminoalkylcarbamoyle, alkoxycarbonyle inférieur; un nitrile, un groupe acyle inférieur.

[0014] Les composés de formules générales (I) et (IV) ainsi que les composés éventuellement utilisables à titre d'intermédiaires dans les procédés de préparation, et qui seront définis à l'occasion de la description de ces procédés, peuvent exister sous

15

20

25

30

une ou plusieurs formes d'isomères optiques ou chiraux selon le nombre de centres asymétriques du composé. L'invention concerne donc aussi bien tous les isomères optiques que leurs mélanges racémiques ou scalémiques (on désigne par scalémique un mélange d'énantiomères dans des proportions différentes), ainsi que les mélanges de tous les stéréoisomères possibles en toutes proportions. La séparation des diastéréoisomères et/ou des isomères optiques peut s'effectuer selon les méthodes connues en soi (E.Eliel ibid.).

[0015] La préparation des réactifs utilisés dans l'une ou l'autre des méthodes de préparation suivantes, est habituellement connue en soi et est habituellement décrite spécifiquement dans l'art antérieur ou d'une manière telle que l'homme de l'art peut l'adapter au but souhaité.

L'art antérieur utilisable par l'homme de l'art pour établir les conditions de préparation des réactifs, peut être trouvé dans de nombreux ouvrages généraux de chimie comme "Advanced Organic Chemistry" de J.March, Ed. Wiley (1992), "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), Ed. Georg Thieme Verlag ou les "Chemical Abstracts" Ed. American Chemical Society ainsi que dans les bases de données informatiques accessibles au public.

[0016] Les composés de la présente invention de formules générales (I) et (IV) ainsi que les composés éventuellement utilisables à titre d'intermédiaires dans les procédés de préparation, peuvent être préparés selon le procédé suivant :

composés de formules (I), (II) et (III), dans lesquelles X représente un halogène et R₁, R₂, R₃, Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ sont tels que définis précédemment,

la réaction étant effectuée en présence d'une base organique ou inorganique, en l'absence ou en présence d'un solvant.

[0017] Cette réaction est généralement effectuée à une température comprise entre

WO 01/02385 PCT/FR00/01816 .

-80°C et 180°C (de préférence entre 0°C et 150°C) ou au point d'ébullition du solvant utilisé. Le solvant approprié pour cette réaction peut être un hydrocarbure aliphatique comme le pentane, l'hexane, l'heptane, l'octane ; un hydrocarbure aromatique comme le benzène, le toluène, les xylènes, les halogénobenzènes ; un éther comme le diéthyléther, le diisopropyléther, le tétrahydrofurane, le dioxane. diméthoxyéthane; un hydrocarbure halogéné comme le dichlorométhane, le chloroforme, le 1,2-dichloroéthane, le 1,1,1-trichloroéthane; un ester comme l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, un nitrile comme l'acétonitrile, le propionitrile, le benzonitrile ; un solvant aprotique dipolaire comme la diméthylformamide, la diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone, la diméthylprolylèneurée, diméthylsulfoxyde, ou l'eau. Des mélanges de ces différents solvants peuvent être aussi utilisés.

10

15

20

25

30

35

[0018] La durée réactionnelle dépend des conditions utilisées et est généralement comprise entre 0,1 à 48 h.

Il n'y a pas de limitation stricte pour les proportions relatives des composés de formule (II) et de formule (III). Il est cependant avantageux de choisir un rapport molaire (III) / (II) compris entre 0,1 et 10, de préférence 0,5 à 2.

[0019] Comme base organique ou inorganique appropriée pour cette réaction, on peut citer les hydroxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux comme l'hydroxyde de sodium, de potassium, de césium ou de calcium ; les alcoolates de métaux alcalins et alcalino-terreux comme le tert-butylate de potassium, les hydrures de métaux alcalins et alcalino-terreux, comme l'hydrure de sodium, de potassium ou de césium ; les carbonates et bicarbonates de métaux alcalins et alcalino-terreux comme le carbonate de sodium, de potassium ou le bicarbonate de sodium, de potassium ou de calcium ; les bases organiques, de préférences azotées, comme la pyridine, les alkylpyridines, les alkylamines comme la triméthylamine, la triéthylamine ou la di-isopropyléthylamine, les dérivés aza comme le 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène ou le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène, les phosphazènes comme le 1-terbutyl-2,2,4,4,4-pentakis-(diméthylamino)- $2\lambda^5,4\lambda^5$ -caténadi(phosphazène).

[0020] Pour des références sur cette réaction on peut citer : Advances in Heterocyclic Chemistry, Volume 6, pages 414-416, pour une référence très générale sur la préparation des composés de formule (III) on peut citer Houben-Weyl, band E8b, Hetarene III, Teil 2 pages 408-704, pour les composés de formule (II) ont peut citer : Tetrahedron (1985) 41, 3033-3036 et Organic Synthesis, Col. Vol. 3, 272

(1955).

[0020] Les composés de formule (IV):

cas particulier des composés de formule (I) pour lesquels R_3 représente l'hydrogène et R_1 et R_2 sont respectivement en position 4 et 5 du noyau pyrazole, R_2 , Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 et Y_6 étant tels que définis précédemment,

et R₁ représente un groupe carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, N-alkyl,N-alkoxyalkylcarbamoyle, N-alkoxycarbamoyle, N-alkyl-N-aminoalkylcarbamoyle, N,N-diaminoalkylcarbamoyle, alkoxycarbonyle inférieur; un nitrile, un groupe acyle inférieur,

peuvent avantageusement être préparés selon la réaction suivante (cf. Houben-Weyl, band E8b, Hetarene III, Teil 2 pages 450-472) :

15

20

10

où X' représente un atome d'halogène, N,N-dialkylamino ou alkoxy, R_1 , R_2 et Y_1 à Y_6 étant tels que définis pour les composés de formule (IV) ci-dessus.

[0021] Les composés de formule (VII) peuvent avantageusement être préparés à partir des composés de formule (II) définis précédemment par réaction avec de l'hydrazine selon des techniques classiques connues de l'homme du métier.

[0022] Une fois la construction du pyrazole achevée on peut faire des transformations classiques sur les groupements fonctionnels des substituants comme décris dans de nombreux ouvrages généraux de chimie comme "Advanced Organic Chemistry" de J.March, Ed. Wiley (1992), "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), Ed. Georg Thieme Verlag ou les "Chemical Abstracts" Ed. American Chemical Society ainsi que dans les bases de données informatiques accessibles au public ou de manière plus précise sur des pyrazoles comme décrit dans Houben-Weyl, band E8b, Hetarene III, Teil 2 pages 580-656.

10

15

20

25

[0023] L'invention concerne également des compositions fongicides comportant une quantité efficace d'au moins une matière active de formule (1).

Les compositions fongicides selon l'invention comprennent un composé de formule (I) ou de formule (IV) ou un de ses sels acceptables en agriculture ou un complexe métallique ou métalloïdique de ce composé, en association avec un support solide ou liquide, acceptable en agriculture et/ou un agent tensioactif également acceptable en agriculture. En particulier sont utilisables les supports inertes et usuels et les agents tensioactifs usuels. Ces compositions recouvrent non seulement les compositions prêtes à être appliquées sur la plante ou semence à traiter au moyen d'un dispositif adapté, tel qu'un dispositif de pulvérisation ou de poudrage, mais également les compositions concentrées commerciales qui doivent être diluées avant application sur la culture.

[0024] Ces compositions fongicides selon l'invention peuvent contenir aussi toute sorte d'autres ingrédients tels que, par exemple, des colloïdes protecteurs, des adhésifs, des épaississants, des agents thixotropes, des agents de pénétration, des stabilisants, des séquestrants, etc. Plus généralement, les matières actives peuvent être combinées à tous les additifs solides ou liquides correspondant aux techniques habituelles de la mise en formulation.

30

35

[0025] D'une façon générale, les compositions selon l'invention contiennent habituellement de 0,05 à 95 % (en poids) de matière active, un ou plusieurs supports solides ou liquides et, éventuellement, un ou plusieurs agents tensioactifs.

Par le terme "support", dans le présent exposé, on désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est combinée pour faciliter son application sur les parties de la plante. Ce support est donc généralement inerte et il doit être acceptable en agriculture. Le support peut être

solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, engrais solides, etc.) ou liquide (eau, alcools, notamment le butanol etc...).

L'agent tensioactif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique ou non ionique ou un mélange de tels agents tensioactifs. On peut citer par exemple des sels d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphtalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses, des phénols substitués (notamment des alkylphénols ou des arylphénols), des sels d'esters d'acides sulfosucciniques, des dérivés de la taurine (notamment des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés, des esters d'acides gras et de polyols, les dérivés à fonction sulfates, sulfonates et phosphates des composés précédents. La présence d'au moins un agent tensioactif est généralement indispensable lorsque la matière active et/ou le support inerte ne sont pas solubles dans l'eau et que l'agent vecteur de l'application est l'eau.

15

20

25

30

35

10

[0026] Ainsi donc, les compositions à usage agricole selon l'invention peuvent contenir la matière active dans de très larges limites, allant de 0,05 % à 95 % (en poids). Leur teneur en agent tensioactif est avantageusement comprise entre 5 % et 40 % en poids. Sauf indication contraire les pourcentages donnés dans cette description sont des pourcentages pondéraux.

[0027] Ces compositions selon l'invention sont elles-mêmes sous des formes assez diverses, solides ou liquides.

Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour poudrage (à teneur en matière active pouvant aller jusqu'à 100 %) et les granulés, notamment ceux obtenus par extrusion, par compactage, par imprégnation d'un support granulé, par granulation à partir d'une poudre (la teneur en matière active dans ces granulés étant entre 0,5 et 80 % pour ces derniers cas).

[0028] Les compositions fongicides selon l'invention peuvent encore être utilisées sous forme de poudres pour poudrage; on peut aussi utiliser des compositions comprenant 50 g de matière active et 950 g de talc; on peut aussi utiliser des compositions comprenant 20 g de matière active, 10 g de silice finement divisée et 970 g de talc; on mélange et broie ces constituants et on applique le mélange par poudrage.

[0029] Comme formes de compositions liquides ou destinées à constituer des

compositions liquides lors de l'application, on peut citer les solutions, en particulier les concentrés solubles dans l'eau, les émulsions, les suspensions concentrées, les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser).

[0030] Les suspensions concentrées, applicables en pulvérisation, sont préparées de manière à obtenir un produit fluide stable ne se déposant pas et elles contiennent habituellement de 10 à 75 % de matière active, de 0,5 à 15 % d'agents tensioactifs, de 0,1 à 10 % d'agents thixotropes, de 0 à 10 % d'additifs appropriés, comme des antimousses, des inhibiteurs de corrosion, des stabilisants, des agents de pénétration et des adhésifs et, comme support, de l'eau ou un liquide organique dans lequel la matière active est peu ou pas soluble : certaines matières solides organiques ou des sels minéraux peuvent être dissous dans le support pour aider à empêcher la sédimentation ou comme antigels pour l'eau.

15 [0031] A titre d'exemple, voici une composition de suspension concentrée :

Exemple SC 1:

30

35

	- matière active	500 g
	- phosphate de tristyrylphénol polyéthoxylé	50 g
20	- alkylphénol polyéthoxylé	50 g
	- polycarboxylate de sodium	20 g
	- éthylène glycol	50 g
	- huile organopolysiloxanique (antimousse)	1 g
	- polysaccharide	1,5 g
25	- eau	316,5 g

[0032] Les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser) sont habituellement préparées de manière qu'elles contiennent 20 à 95 % de matière active, et elles contiennent habituellement, en plus du support solide, de 0 à 30 % d'un agent mouillant, de 3 à 20 % d'un agent dispersant, et, quand c'est nécessaire, de 0,1 à 10 % d'un ou plusieurs stabilisants et/ou autres additifs, comme des agents de pénétration, des adhésifs, ou des agents antimottants, colorants, etc...

Pour obtenir les poudres à pulvériser ou poudres mouillables, on mélange intimement les matières actives dans les mélangeurs appropriés avec les substances additionnelles et on broie avec des moulins ou autres broyeurs appropriés. On obtient par là des poudres à pulvériser dont la mouillabilité et la mise en suspension sont avantageuses ; on peut les mettre en suspension avec de l'eau à toute concentration

WO 01/02385 PCT/FR00/01816

désirée et ces suspensions sont utilisables très avantageusement en particulier pour l'application par exemple sur les feuilles des végétaux ou sur les semences.

- 28 -

[0033] A titre d'exemple, voici diverses compositions de poudres mouillables (ou poudres à pulvériser):

Exemple PM 1

	- matière active	50%
	- alcool gras éthoxylé (agent mouillant)	2,5%
10	- phényléthylphénol éthoxylé (agent dispersant)	5%
	- craie (support inerte)	42,5%

Exemple PM 2:

- matière active	10%
- manere active	10%

- alcool synthétique oxo de type ramifié, en C13 éthoxylé par 8 à 10 oxyde d'éthylène (agent mouillant) 0,75%

- lignosulfonate de calcium neutre (agent dispersant) 12%

- carbonate de calcium (charge inerte) q.s.p. 100 %

20 Exemple PM 3:

Cette poudre mouillable contient les mêmes ingrédients que dans l'exemple précédent, dans les proportions ci-après :

	- matière active	75%
	- agent mouillant	1,50%
25	- agent dispersant	8%
	- carbonate de calcium (charge inerte)	q.s.p. 100%

Exemple PM 4:

	- matière active	90%
30	- alcool gras éthoxylé (agent mouillant)	4%
	- phényléthylphénol éthoxylé (agent dispersant)	6%

Exemple PM 5:

	- matiere active	50%
35	- mélange de tensio-actifs anioniques et non ioniques (agent mouillant)	2,5%
	- lignosulfonate de sodium (agent dispersant)	5%
	- argile kaolinique (support inerte)	42.5%

20

25

30

35

[0034] Les dispersions et émulsions aqueuses, par exemple les compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre mouillable selon l'invention, sont comprises dans le cadre général de la présente invention. Les émulsions peuvent être du type eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau et elles peuvent avoir une consistance épaisse comme celle d'une "mayonnaise".

[0035] Les compositions fongicides selon l'invention peuvent être formulées sous la forme de granulés dispersables dans l'eau également compris dans le cadre de l'invention.

Ces granulés dispersables, de densité apparente généralement comprise entre environ 0,3 et 0,6 ont une dimension de particules généralement comprise entre environ 150 et 2000 et de préférence entre 300 et 1500 microns.

[0036] La teneur en matière active de ces granulés est généralement comprise entre environ 1 % et 90 %, et de préférence entre 25 % et 90 %.

Le reste du granulé est essentiellement composé d'une charge solide et éventuellement d'adjuvants tensio-actifs conférant au granulé des propriétés de dispersibilité dans l'eau. Ces granulés peuvent être essentiellement de deux types distincts selon que la charge retenue est soluble ou non dans l'eau. Lorsque la charge est hydrosoluble, elle peut être minérale ou, de préférence, organique. On a obtenu d'excellents résultats avec l'urée. Dans le cas d'une charge insoluble, celle-ci est de préférence minérale, comme par exemple le kaolin ou la bentonite. Elle est alors avantageusement accompagnée d'agents tensio-actifs (à raison de 2 à 20 % en poids du granulé) dont plus de la moitié est, par exemple, constituée par au moins un agent dispersant, essentiellement anionique, tel qu'un polynaphtalène sulfonate alcalin ou alcalino terreux ou un lignosulfonate alcalin ou alcalino-terreux, le reste étant constitué par des mouillants non ioniques ou anioniques tel qu'un alcoyl naphtalène sulfonate alcalin ou alcalino-terreux. Par ailleurs, bien que cela ne soit pas indispensable, on peut ajouter d'autres adjuvants tels que des agents anti-mousse.

[0037] Le granulé selon l'invention peut être préparé par mélange des ingrédients nécessaires puis granulation selon plusieurs techniques en soi connues (drageoir, lit fluide, atomiseur, extrusion, etc.). On termine généralement par un concassage suivi d'un tamisage à la dimension de particule choisie dans les limites mentionnées cidessus. On peut encore utiliser des granulés obtenus comme précédemment puis imprégnés avec une composition contenant la matière active.

De préférence, il est obtenu par extrusion, en opérant comme indiqué dans les exemples ci-après.

Exemple GD1: Granulés dispersables

5

10

15

20

25

30

35

Dans un mélangeur, on mélange 90 % en poids de matière active et 10 % d'urée en perles. Le mélange est ensuite broyé dans un broyeur à broches. On obtient une poudre que l'on humidifie avec environ 8 % en poids d'eau. La poudre humide est extrudée dans une extrudeuse à rouleau perforé. On obtient un granulé qui est séché, puis concassé et tamisé, de façon à ne garder respectivement que les granulés d'une dimension comprise entre 150 et 2000 microns.

Exemple GD2: Granulés dispersables

Dans un mélangeur, on mélange les constituants suivants :

- matière active	75%
- agent mouillant (alkylnaphtalène sulfonate de sodium)	2%
- agent dispersant (polynaphtalène sulfonate de sodium)	8%
- charge inerte insoluble dans l'eau (kaolin)	15%

Ce mélange est granulé en lit fluide, en présence d'eau, puis séché, concassé et tamisé de manière à obtenir des granulés de dimension comprise entre 0,15 et 0,80 mm.

[0038] Ces granulés peuvent être utilisés seuls, en solution ou dispersion dans de l'eau de manière à obtenir la dose cherchée. Ils peuvent aussi être utilisés pour préparer des associations avec d'autres matières actives, notamment fongicides, ces dernières étant sous la forme de poudres mouillables, ou de granulés ou suspensions aqueuses.

[0039] Les composés de l'invention peuvent aussi être mélangés avec un ou plusieurs insecticides, fongicides, bactéricides, acaricides, arthropodicides, nématocides, attractants ou phéromones ou autres composés à activité biologique. Les mélanges ainsi obtenus ont une activité à spectre élargi. Les mélanges avec d'autres fongicides sont particulièrement avantageux, par exemple les mélanges avec les fongicides de la famille des triazoles, des dérivés de la strobilurine etc. Les composés de la présente invention peuvent avantageusement être utilisés en association avec l'azoxystrobine, le krésoxym-méthyl, la discostrobine, le carbendazim, le thiram, le diéthofencarb, la dodine, le manèbe, le mancozèbe, le diflumetorim, l'ethirimol, le bénomyl, le cymoxanil, la fenpropidine, le

WO 01/02385

fenpropimorph, le triadimefon, le captane, le captafol, le folpel, le thiophanate, le thiabendazole, l'acide phosphorique et ses dérivés comme le phosetyl-Al, le chlorothalonil, les compositions fongicides à base de cuivre, le dichloran, le metalaxyl, l'iprodione, la fénamidone, l'oxadixyl, la vinchlozoline, le tébuconazole, le bromuconazole, le triticonazole, le difenconazole, le diniconazole, le metconazole, le penconazole, le propiconazole, le prochloraz, le fénarimol, le triadiménol, le furalaxyl, les dérivés du cuivre comme l'hydroxyde et l'oxychlorure, le probénazole, l'époxyconazole, la famoxadone, la picoxystrobine, le fludioxonyl, le pyriméthanil, le mépanipyrim, le cyprodinyl, le quinoxyfen, la ferimzone, le fluazinam, la trifloxystrobine, le diméthomorphe, le bénalaxyl, la blasticidin-S, le fluquinconazole, le tricyclazole, le fluzilazole, les dérivés de la valinamide, comme par exemple l'iprovalicarb, le flutolanil. la guazatine, l'hexaconazole, l'hymexazol, l'isoprothiolane, la kazugamycine, le pencycuron, le phtalide, le pyroquilon, le tétraconazole, le thifluzamide et la carboxine.

15

20

25

30

35

10

[0040] Les compositions selon l'invention sont également utiles pour traiter les semences, par exemple de céréales (blé, seigle, triticale et orge notamment), de pomme de terre, de coton, de pois, de colza, de maïs, de lin ou encore les semences d'arbres forestiers (notamment de résineux). On notera à ce propos que dans le jargon de l'homme de métier, le terme traitement de semences se rapporte en fait au traitement des graines. Les techniques d'application sont bien connues de l'homme de métier et elles peuvent être utilisées sans inconvénient dans le cadre de la présente invention. On pourra citer par exemple le pelliculage ou l'enrobage.

[0041] Il a été découvert de façon tout à fait surprenante que les composés de formule (I) selon l'invention sont des composés fongicides actifs sur une très large gamme de champignons phytopathogènes des cultures. Cette activité s'est révélée lors de traitements préventifs, mais aussi lors de traitements curatifs. De plus, cette activité s'est montrée très intéressante même en employant des faibles doses de composés de formule (I).

[0042] De façon tout à fait surprenante pour des composés possédant une telle activité (large spectre d'action et faibles doses employées), ces composés de formule (I) ne sont pas ou très faiblement phytotoxiques. C'est-à-dire qu'ils possèdent une très bonne sélectivité vis-à-vis des plantes traitées.

Enfin, les composés de formule (I) ont un comportement très favorable au regard de l'environnement en ce sens qu'ils ne sont pas ou très faiblement écotoxiques.

[0043] Ainsi, l'invention a pour autre objet un procédé de lutte, à titre curatif ou préventif, contre les champignons phytopathogènes des cultures, caractérisé en ce que les semences, les feuilles ou les troncs de végétaux ou les sols où poussent ou sont susceptibles de pousser ces végétaux sont traités par application, pulvérisation ou injection d'une quantité efficace (agronomiquement efficace) et non phytotoxique d'une matière active de formule (I) ou un de ses sels acceptables en agriculture ou un complexe métallique ou métalloïdique de ce composé également acceptable en agriculture, de préférence sous forme d'une composition fongicide selon l'invention.

10

15

20

25

30

35

[0044] Par "quantité efficace et non phytotoxique", on entend une quantité de composition selon l'invention suffisante pour permèttre le contrôle ou la destruction des champignons présents ou susceptibles d'apparaître sur les cultures, et n'entraînant pour lesdites cultures aucun symptôme notable de phytotoxicité. Une telle quantité est susceptible de varier dans de larges limites selon le champignon à combattre, le type de culture, les conditions climatiques, et les composés compris dans la composition fongicide selon l'invention. Cette quantité peut être déterminée par des essais systématiques au champ, à la portée de l'homme du métier.

[0045] La dose de composition appliquée est, en général, de façon avantageuse telle que la dose de matière active est comprise entre 2 et 200 g de matière active par 100 kg de semence, de préférence entre 3 et 150 g par 100 kg dans le cas des traitements de semences.

Dans le cas des traitements de végétaux, des doses de 10 à 800 g/ha, de préférence 50 à 300 g/ha sont généralement appliqués en traitement foliaire. Il doit être compris que ces doses sont données à titre purement illustratifs pour les besoins de la présente invention.

Ainsi, l'homme du métier sera à même d'évaluer les doses précises de matières actives à appliquer, selon la nature et le degré de développement des cultures, selon la nature des maladies à éradiquer et leur stade d'infestation, ainsi que des conditions édaphiques et climatiques présentes sur le terrain au moment ou avant ou après le ou les traitements.

[0046] De même, le nombre et la fréquence des traitements pourra varier en fonction des mêmes critères évoqués précédemment. Ainsi l'homme du métier jugera bon d'effectuer un ou plusieurs traitements de manière préventive, c'est-à-dire avant l'apparition des maladies, associés ou non à un ou plusieurs traitements curatifs,

15

20

25

30

35

destinés à éradiquer les maladies déjà apparues.

[0047] L'invention concerne enfin une méthode de protection à titre préventif ou curatif des produits de multiplication des végétaux, ainsi que des végétaux en résultant, contre les maladies fongiques, caractérisée en ce que l'on recouvre lesdits produits d'une dose efficace et non phytotoxique d'une composition selon l'invention.

Parmi les produits de multiplications des végétaux concernés, on peut citer notamment les semences ou graines, et les tubercules.

Comme cela a été indiqué précédemment, les modalités de recouvrement des produits de multiplication des végétaux, notamment des semences, sont bien connues dans l'art et font appel en particulier aux techniques de pelliculage ou d'enrobage.

[0048] Les produits et compositions selon l'invention peuvent aussi s'appliquer en application foliaire sur les cultures végétales.

Parmi les végétaux visés par la méthode selon l'invention, on peut citer à titre d'exemples non limitatifs :

- le blé, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences : les fusarioses (*Microdochium nivale* et *Fusarium roseum*), les caries (*Tilletia caries*, *Tilletia controversa* ou *Tilletia indica*), la septoriose (*Septoria nodorum*);
- le blé, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des parties aériennes de la plante : le piétin-verse (Pseudocercosporella herpotrichoïdes), le piétin-échaudage (Gaeumannomyces graminis), la fusariose du pied (F. culmorum, F. graminearum), la fusariose des épis (F. culmorum, F. graminearum, Microdochium nivale), l'helminthosporiose (Pyrenophora tritici-repentis) le rhizoctone (Rhizoctonia cerealis), l'oïdium (Erysiphe graminis forma specie tritici), les rouilles (Puccinia striiformis et Puccinia recondita) et les septorioses (Septoria tritici et Septoria nodorum);
- le blé et l'orge, en ce qui concerne la lutte contre les maladies bactériennes et virales, par exemple la jaunisse nanisante de l'orge.
- l'orge, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences : les helminthosporioses (*Pyrenophora graminea*, *Pyrenophora teres* et *Cochliobolus sativus*), le charbon nu (*Ustilago nuda*) et les fusarioses (*Microdochium nivale* et *Fusarium roseum*),
- l'orge, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des parties aériennes de la plante : le piétin-verse (*Pseudocercosporella herpotrichoïdes*), les helminthosporioses (*Pyrenophora teres* et *Cochliobolus sativus*), l'oïdium (*Erysiphe*

15 -

20

25

30

.35

graminis forma specie hordei), la rouille naine (Puccinia hordei) et la rhynchosporiose (Rhynchosporium secalis);

- la pomme de terre, en ce qui concerne la lutte contre les maladies du tubercule (notamment Helminthosporium solani, Phoma tuberosa, Rhizoctonia solani, Fusarium solani)), le mildiou (Phytopthora infestans) et certaines viroses (virus Y);
- la pomme de terre en ce qui concerne la lutte contre les maladies du feuillage suivantes : l'alternariose (Alternaria solani), le mildiou (Phytophthora infestans);
- le coton, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des jeunes plantes issues des semences : les fontes de semis et les nécroses du collet (Rhizoctonia solani, Fusarium oxysporum), la pourriture noire des racines (Thielaviopsis basicola);
- les cultures protéagineuses, par exemple le pois, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences: l'anthracnose (Ascochyta pisi, Mycosphaerella pinodes), la fusariose (Fusarium oxysporum), la pourriture grise (Botrytis cinerea), le mildiou (Peronospora pisi);
- les cultures oléagineuses, par exemple le colza, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences : *Phoma lingam Alternaria brassicae* ; *Sclerotinia sclerotiorum*,
- le maïs, en ce qui concerne la lutte contre les maladies des semences : (Rhizopus sp., Penicillium sp., Trichoderma sp., Aspergillus sp. et Gibberella fujikuroi);
- le lin, en ce qui concerne la lutte contre la maladie des semences : Alternaria linicola;
- les arbres forestiers, en ce qui concerne la lutte contre les fontes de semis (Fusarium oxysporum, Rhizoctonia solani).
- les cultures légumières en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semis ou des jeunes plants issus de semences : les fontes de semis et les nécroses du collet (Fusarium oxysporum, Fusarium roseum, Rhizoctonia solani, Pythium sp.)
- les cultures légumières en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des parties aériennes : la pourriture grise (Botrytis sp.), les oïdiums (notamment Erysiphe cichoraceurum, Sphaerotheca fuliginea, Leveillula taurica), les fusarioses (Fusarium oxysporum, Fusarium roseum), les cladosporioses (Cladosporium sp.), les alternarioses (Alternaria sp.), les anthracnoses (Colletotrichum sp;), les septorioses (Septoria sp.), le rhizoctone (Rhizoctonia solani), les mildious (par exemple Bremia lactucae, Perosonospora sp., Pseudoperonospora sp, Phytophthora sp).
 - les arbres fruitiers en ce qui concerne les maladies des parties aériennes : la

15

20

25

30

35

moniliose (Monilia fructigena), la tavelure (Venturia inaequalis), l'oïdium (Sphaerotheca fructigena)

- la vigne en ce qui concerne les maladies du feuillage : notamment la pourriture grise (Botrytis cinerea), l'oïdium (Uncinula necator), le black-rot (Guignardia biwelli), le mildiou (Plasmopara vitivola)
- la betterave en ce qui concerne les maladies suivantes des parties aériennes : la cercosporiose (Cercospora beticola), l'oïdium (Erysiphe beticola), la ramulariose (Ramularia beticola)

Le blé et l'orge sont les végétaux préférés pour la mise en oeuvre de la méthode selon l'invention.

[0049] La présente invention concerne également le traitement des plantes génétiquement modifiées avec les composés selon l'invention ou les compositions agrochimiques selon l'invention. Les plantes génétiquement modifiées sont des plantes dans le génome desquelles un gène hétérologue codant pour une protéine d'intérêt a été intégré de manière stable.

[0050] Par gène hétérologue codant pour une protéine d'intérêt on entend essentiellement selon l'invention les gènes conférant à la plante transformée de nouvelles propriétés agronomiques, ou les gènes d'amélioration de la qualité agronomique de la plante transformée.

[0051] Parmi les gènes conférant de nouvelles propriétés agronomiques aux plantes transformées, on peut citer les gènes conférant une tolérance à certains herbicides, ceux conférant une résistance à certains insectes, ceux conférant une tolérance à certaines maladies, etc. De tels gènes sont notamment décrits dans les demandes de brevet WO 91/02071 et WO 95/06128.

[0052] Parmi les gènes conférant une tolérance à certains herbicides, on peut citer le gène *Bar* conférant une tolérance au bialaphos, le gène codant pour une EPSPS appropriée conférant une résistance aux herbicides ayant l'EPSPS comme cible comme le glyphosate et ses sels (US 4,535,060, US 4,769,061, US 5,094,945, US 4,940,835, US 5,188,642, US 4,971,908, US 5,145,783, US 5,310,667, US 5,312,910, US 5,627,061, US 5,633,435, FR 2 736 926), le gène codant pour la glyphosate oxydoréductase (US 5,463,175), ou encore un gène codant pour une HPPD conférant une tolérance aux herbicides ayant pour cible l'HPPD comme les

5

10

15

20

25

30

35

isoxazoles, notamment l'isoxafutole (FR 95 06800, FR 95 13570), les dicétonitriles (EP 496 630, EP 496 631) ou les tricétones, notamment la sulcotrione (EP 625 505, EP 625 508, US 5,506,195). De tels gènes codant pour une HPPD conférant une tolérance aux herbicides ayant pour cible l'HPPD sont décrits dans la demande de brevet WO 96/38567.

Dans les cas des gènes codant pour EPSPS ou HPPD, et plus particulièrement pour les gènes ci-dessus, la séquence codant pour ces enzymes est avantageusement précédée par une séquence codant pour un peptide de transit, en particulier pour le peptide de transit dit peptide de transit optimisé décrit dans les brevets US 5,510,471 ou US 5,633,448.

[0053] Parmi les gènes conférant de nouvelles propriétés de résistance aux insectes, on citera plus particulièrement les gènes codant pour les protéines *Bt* largement décrites dans la littérature et bien connues de l'homme du métier. On citera aussi les gènes codant pour les protéines extraites de bactéries comme *Photorabdus* (WO 97/17432 & WO 98/08932).

[0054] Parmi les gènes conférant de nouvelles propriétés de résistance aux maladies on citera notamment les gènes codant pour les chitinases, les glucanases, l'oxalate oxydase, toutes ces protéines et leurs séquences codantes étant largement décrites dans la littérature, ou encore les gènes codant pour des peptides antibactériens et/ou antifongiques, en particulier des peptides de moins de 100 acides aminés riches en cystéines comme les thionines ou défensines de plantes, et plus particulièrement les peptides lytiques de toutes origines comprenant un ou plusieurs ponts disulfures entre les cystéines et des régions comprenant des acides aminés basiques, notamment les peptides lytiques suivants: l'androctonine (WO 97/30082 et PCT/FR98/01814, déposée le 18 août 1998) ou la drosomicine (PCT/FR98/01462, déposée le 8 juillet 1998). On citera également les gènes codant pour des peptides éliciteurs fongiques, en particulier les élicitines (Kamoun & al., 1993; Panabières & al., 1995).

[0055] Parmi les gènes modifiant la constitution des plantes modifiées, on peut citer en particulier les gènes modifiant la teneur et la qualité de certains acides gras essentiels (EP 666 918) ou encore la teneur et la qualité des protéines, en particuliers dans les feuilles et/ou les graines desdites plantes. On citera en particulier les gènes codant pour des protéines enrichies en acides aminés soufrés (Korit, A.A. & al., Eur. J. Biochem. (1991) 195, 329-334; WO 98/20133; WO 97/41239; WO 95/31554;

WO 01/02385 PCT/FR00/01816

WO 94/20828; WO 92/14822).

10

15

[0056] La présente invention concerne plus particulièrement le traitement des plantes génétiquement modifiées comprenant un gène hétérologue conférant à la plante des propriétés de résistance aux maladies. De manière préférentielle, le gène hétérologue confère à la plante génétiquement modifiée un spectre d'activité complémentaire du spectre d'activité des composés selon l'invention.

Par spectre complémentaire, on entend selon l'invention un spectre d'activité pour le gène hétérologue distinct du spectre d'activité des composés selon l'invention, ou un spectre d'activité portant sur des agents infectieux identiques mais permettant un contrôle identique ou amélioré pour de moindre doses d'application en composés selon l'invention.

[0057] Le tableau suivant illustre de manière non limitative quelques exemples de composés fongicides selon l'invention (les différents composés ont été analysés par spectrométrie de masse; la colonne « Masse observée » fournit la masse + 1 ou la masse -1 du pic moléculaire observé):

	Masse			
	Masse	381	408	301
	0	+0."	+ 20	4£
	C	~*\°	r°*	řݰ
	80	±	Ŧ	±
∪ Z<	٨		7 70	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
	°L	-	. 2	. ღ

Masse			332 (M+1)	
Masse théorique	363	329	331	453
a	+0	H,C C 64,	. J.	CH, C-CH,
С	,	±° ¥°	~}*	
8	Ξ	: <u>*</u>	I	r
V	-5 -5	- 5	×	-5 -5
٤	4	ις.	. 9	

		Τ	r	
Masse observée				366 (M+1)
Masse	442	364	431	365
0	18 N	+(2)		r
С	,	or *°	, 0, 0, 0, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1,	H,5, 4
8	r	Ξ	±	₽,°√×
4	~_z	-5 -5	\ \ z z \ z \ z z \ z z \ z	
E	€0	6	10	. 11

Masse		·		
Masse	317	351	297	365
Q	, 0-0H3	+ 0-G+1	t-10-0+	, det.
O		, to	**************************************	ξ.) ~
6	¥	Η	r	I
٨	7	+ N	CH ₃	+
°	12	13	14	. 15

			,		
Masse					
Masse	311	377	381	315	465
O	, √° ⊂er,	3°H X		£ ,	X 5
၁	, cH ₂	o, cH ₃	Х, осн,	, ch,	, CH,
8	I.	τ	¥	¥	I
A	N OFF	7	7	7	→ N N N N N N N N N N N N N N N N N N N
ءَ	16	17	82	19	50

		r —		
Masse				
Masse	431	397	469	355
O		₽ 5	2	¥.
C	£, , , , ,	£, 0	£, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	, e, o, x
8	Ξ.	I	x	Ξ
۷	5	→\z	+	
'n	21	. 22	23	24

Masse observée				
Masse théorique	397	423	391	499
Q		0-CH ₃	H ₂ CO+3	
C	, ch,	9. 5.	, CH3	, ch,
8	r	±	r	Ŧ
٧	→ \\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	→	→ ~ 3	+
٤	25	26	27	28

					
Masse observée					į
Masse	329	431	393	423	363
0	Х Сн ₃	**************************************	₩.	, CH,	H,C
၁	, cH,	X, CH,	, o, y	£, ,	HO X
æ	Ι	; . .	x	¥	I
A	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	+		+	→ \ z
·	53	30	31	32	33

Masse		,	
Masse	331	373	399
O	н,с Х	CH ₃	*
C	H, C, CO	H, C, C	H,C. J.
В	#	±	±
А	-2		
·c	z	35	9g

Masse observée		366 (M+1)		
Masse théorique	463	365	282	364
0	H,CC,CH,	*HO-0	£,^^	Ž
υ	م م م	, cr,	٠ ٢ - ١	°¥
8	r	I	I	±
V			Ç	5
è	37	38	39	40

Masse				
Masse	408	397	416	357
0	10 - N - N - N - N - N - N - N - N - N -	0,	X = 2	ş~~×
C	, y o , y	H,C,	H,C,	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
89	I	Ξ	±	¥
۷	5	2	2	5
ء	. 4	42	43	4

Masse	368 (M+1)	393 (M-1)	368 (M+1)	300 (M-1)
Masse	367,	394	367	301
0				ο _ε τ ~ ×
ပ	4	т. С	•⇒ ^X £	5 X
æ	Ι.	r	±	¥
A	5 Z	5		3
٤	45	. 64	47	48

				_
Masse	452 (M+1)	384 (M+1)	316 (M+1)	395 (M+1)
Masse	451	383	315	394
Q	a Ca	() to	он, Х	0 = N X
C	но-К	HO-J		но-Д
8	· I	Ŧ	±	I.
A	5	5	5	5
ċ	0	20	51	25

Masse	384 (M+1)		·	
Masse	383	353	436	451
0	Q;x		9- 5	0-5 4
င	9 P	H,5C-0	of the state of th	NH OH
8	r	; ±	I	Ι
A	5	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	Z 5	7 70
٤	53	* 22	. 22	. 26

_				
Masse				
Masse	476	374	496	402
٥	H,C-0 +	H,C-0 (4	+, 0-0;+	H,C-0,-
U	£ 0 2 1 40 0 5 1	ē, zī	Q°x O'	°Y
В	x	I.	Ŧ	I
٧				→ Z
'n	22	58	. 29	. 09

		r	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		r
Masse	373 (M+1)	350 (M+1)	380 (M+1)	418 (M+1)	376 (M-1)
Masse	372	349	379	417	37.7
O	₹ 9-0°4	Ö	, ho	***	H,C
C	H3C N	но-Д	ę X	£ ×	ъ У
8	I	± .	I	H	Ŧ
A	- Z	3 2	→ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~		+
ء	. 19	. 29	63	64	69

	Υ		Υ	·	
Masse	384 (M+1)	361 (M+1)	347 (M+1)	387 (M+1)	
Masse	383	360	346	386	297
a	5	4,000 H	بارد مارد. المارد المارد	994	H,C -0
ວ	OH X	£, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	J. ZI	°, zz	· \$
В	ĭ	r	I	I	Ŧ
А	**************************************	- Z	+ = 5		± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ±
Ŀ	99	29	88	69	20

			T	
Masse observée				
Masse	311	311	313	365
Q	# O 25#	H3C-0	H,C -0 24.H	H,C-0
ပ	. P	° 7° £	° ¥	9 X
85	r	ĸ	¥	I
٨	H ₃ C N CH ₃	H,C CH	→ N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	H ₃ C N F F F F
٤	71	72	73	74

Masse				
Masse	345	297	311	325
Q	H3C-0	H3C-O	H3C-0	H,C-0
ပ	. Š	ъ У	4,5°°°,	, Y
8	Ι	I.	I	Ŧ
A	H, CH, CH,	A PO	CH ₃	H _D C _r
Ė	75	92	7.	78

				
Masse				
Masse	325	. 327	379	359
O	# 0 0 0 ° F	# 0-0s#	H3C-0	H3C-0
U	° **	° \ X o- ° *	o 1	5.0 0 X
8	I	: ' ±	I	I
٧	H ₃ C CH	, C _{r,3}	H,CC	H ₃ C CH ₃
è	79	.08		88

Masse observée		448 (M+1)	394 (M+1)	380 (M+1)
Masse théorique	311	447	393	379
D	4,0-0	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	H, C,	H,5°,0°,tH
ပ	4,5°	H,C,	o. 7.	, o c, d
8	¥	±	Ŧ	r
A	+ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	H ₃ C	**************************************
٤	83	. 28	82	98

Masse	312 (M+1)		,		
Masse	311	345	325	325	341
O	بار در در الم	#1°C	H,C,	J. O	H,C,
3) o o o f H)5°4	H, C, C	o y o y f	o + 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0
&	r	±	I	Ŧ .	I .
٧	+	→	H,C	→	H,5C,0
'n	87	88	88	. 06	

Masse observée				
Masse	339	339	. 393	373
0	H,SC	H,C,	H,C,C	H,C,
O	H, C,	H, C, C,	o y of t	H,C, C
89	Ħ	x	Ψ .	I
¥	H,C	4. F.	F F F F F F F F F F F F F F F F F F F	
°E	92	93	94	

	·			
Masse	380 (M+1)	380 (M+1)		
Masse	379	379	569	347
٥	¥,	£	r	, s /c+,
С	, o , o ,	£, 0	N X	, the X
8	I	I	N _e H	I
4			7	7
=	96	26	86	66

				Υ
Masse observée	380 (M+1)	360 (M+1)		346 (M+1)
Masse	379	359	347	345
O	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	CH3	, 0-CH,	, CH,
ပ	, CH3	, tho, OH,	, e	, CC.
8	r	I	¥	Ŧ
٨	2 × × ×		→ ₹-0	→ \ z
=	100	101	102	103

	T			
Masse				·
Masse	351	351	301	301
۵	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	, 0 CH ₃	/ ° - Сн,	, 0 A
ပ	# X	, to	· HO	ž
8	Ŧ	¥	Ψ	Ŧ
٨	Z Z	****	Z Z	
·=	104	105	106	107

$\overline{}$				
Masse				
Masse	301	. 361	331	327
0	× 0-04,	, 40 ° ×	, V O -CH3	, p ' o ,
ပ	o X	0 X	0 X	- -
8	r	Ŧ	Ι	- ±
4		→	G CH,	Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z
'n	108	109	110	<u>+</u>

			,	
Masse observée				
Masse théorique	331	325	361	315
a	~ 0-CH3	× 00-04	, o , ch,	£ 7.2.
၁	± ×	HOX	م م پر	I
8	x	I.	r r	GH3
A	Ž	→ N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	H,C,O	+ Z
ċ	112	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , 	4	115

	 			
Masse observée		356 (M+1)	439 (M+1)	434 (M+1)
Masse théorique	365	355	438	433
Q	. ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	CH ₃	o_ 6	T
ပ	, e.	, ot,	£, , , ,	***************************************
88	±	I	±	ž
٨	→	H,C.O.	H ₃ C O N D N	L L L L L L L L L L L L L L L L L L L
2	116	117	118	119

	e	-	<u>-</u>		
Masse	366 (M+1)	368 (M+1)	298 (M+1)	366 (M+1)	
Masse	365	385	297	365	
O	Ŧ	Ι	I	Ŧ	
ပ	₩, 0,0,4	A,0,0,1	7° 0'0'FH	₩°, °, °, °, °, °, °, °, °, °, °, °, °, °	
8	× Ę	, to	× F	× , ,	
4	r r r	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N		2 5	
=	120	121	122	123	

Masse	330 (M-1)	450 (M+1)	484 (M+1)	425 (M+1)
-		4	4	24
Masse	331	449	483	424
О	±	I.	T.	r
ပ	£°,0,2	¥°,0,2	**************************************	**************************************
8	X or	× , o, o	, 100 × 1	X E
٨	5	FF	7 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	H ₃ C N _C O
Ŀ	124	125	126	127

	T		T	
Masse	380 (M+1)	312 (M+1)	340 (M-1)	366 (M+1)
Masse	379	311	25.	365
٥	I	I	Ι	Ι
၁	H, C, C, H	, o, D, H, C,	×, , , , ,	A,0,0,1
83	×	, × , ¥	X 0 5.	X è è
A	H ₃ C	HO Z	N O CH	**************************************
È	128	129	130	131

		,	····		
Masse	398 (M+1)	414 (M+1)	406 (M+1)		316 (M+1)
Masse	397	413	405	331	315
Q	±	π	π	¥	¥5-0
၁	0 H3C	H,50,0	\	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	، گر م
89	, X , CH,	X o G	χ (° 'cμ',	, š , x	I
A	M3C (113)	H3C 0 1	H3C-024		+ = z
·c	132	133	134	135	136

	····			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Masse observée	316 (M+1)	316 (M+1)	376 (M+1)	346 (M+1)
Masse	315	315	375	345
٥	× 0-CH3	*-0-ch		}-0-cH₃
ပ	, A	, , , ,	X CH	o X
8	I	±	Σ	T.
4	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	**************************************	Br N	O CH3
Ė	137	138	139	140

Masse	342 (M+1)	346 (M+1)	340 (M+1)	376 (M+1)
Masse	341	345	339	375
O	*10-0 *	*HO-0	, ~ O-CH,	, o-ch,
၁	X CH,	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	, HO	OH,
8	I	I.	I.	r
A	H,C_O	CH,	H, C,	2
'n	141	142	143	144

Masse	331 (M+1)			
Masse	330	335	335	335
۵	¥. Vet	***	¥.	[⊁] cµ,
0	, w. o. x	£, 0	, X	, GF, OF,
8	I	±	r	r
٨	→	+	**************************************	→ Z □ — Z
·	145	146	147	148

Masse	360 (M+1)	372 (M+1)	360 (M+1)	364 (M+1)	389 (M+1)
Masse	359	. 371	359	363	368
0	, ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	, od.	,	, о Си,	, о сн,
C	, ~ OH,	X o X	CH3,	· .	, cH ₃
8	x	I.	¥	.	r
A	→ Z		2 ×	→	
÷	64 0	150	151	152	153

	[1.	r		
Masse	376 (M+1)	390 (M+1)	392 (M+1)	370 (M+1)	386 (M+1)
Masse	375	389	391	369	385
a	*H2\0\x	×	ق م ب	£9^0\	~ 0 cm,
ပ	. o X	, ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	S CH3	S C C C C C C C C C C C C C C C C C C C	CH ₂
8	I	: . . ±	Ŧ	I.	I
٧	2 	- T	5	7	7
è	<u> </u>	155	156	157	158

Masse	388 (M+1)	370 (M+1)	372 (M+1)	374 (M+1)	395 (M+1)
Masse théorique	387	. 69£	371	373	394
٥	, √ CH,	, o , c	~ Сн,	, о сн,	¥
Ċ	CH,	10 mc	X CH3	-t-0	0 X
В	r	r.	.	r	o'°\
A		~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	D 0	→	
·	159	160	161	162	163

		·		<u> </u>	
Masse	472 (M+1)	389 (M+1)	357 (M+1)	491 (M+1)	356 (M+1)
Masse	. 471	388	356	490	355
0	, ~ (+) ~ (+)	× 0-04		, -0-CH,	, o-cu,
၁		N CH3	₹	NHH X	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
80	r	.	I	Ι	π
4	→	→ N	→ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	
ċ	164	165	166	167	168

				ı
Masse observée	509 (M+1)	389 (M+1)	371 (M+1)	415 (M+1)
Masse	909	388	370	414
Q	√ 0-0-0	-c4,	√ -c4	₩-0
J	2 X			0 ×
8	r	Ŧ	±	±
٨	→ N Z	→ N	o v	→ Z Z
'n	169	170	171	172

		ſ 		<u> </u>
Masse	369 (M+1)	411 (M+1)	491 (M+1)	405 (M+1)
Masse théorique	368	410	490	404
a	~ 0-04,	*HO-0	√ +0-0	CH ₃
U	H ₃ C OH	X H CCH,	NI OY	, cH ₃
8	I	¥	¥	x
A	3	2 - Z	→ N	→ Z 0
ė	173	174	175	176

Masse	359 (M+1)	345 (M+1)	377 (M+1)	
Masse théorique	358	344	376	393
O	× "	OH,	N ^r H	**************************************
o	X O CH	X, o'g	, x	ę, o
8	I	r	I	Ŧ
4	→ 		→ () 0	# # L
ء	177	178	179	180

				·
Masse				
Masse	379	345	413	413
0	CH3	, to Cot,	*	*
၁	£, 0 x	, o x	£, ×	, c. c.
8	I .	Ŧ	r	I
₹	÷	7	**************************************	r F F
٤	181	182	183	184

				
Masse			366 (M+1)	346 (M+1)
Masse	413	335	365	345
0	± ,	I	£,0 ×	, 0 -α+,
၁	, ch,	9 X	φ, φ,	X, ch,
8	Ŧ	,X £	r	I
4	→ Z		5-0	CI CH4
٤	185	186	187	188

Γ	Г 	<u> </u>		1	T
Masse	390 (M+1)	343 (M+1)	433 (M+1)		
Masse	389	342	432	301	461
٥	,	, 40,00°	H, C,	I	×°
ပ	, ch,	£, ~	£, 0x	, X	, ch,
8	r	Ξ	τ	o ³ t	Ŧ
٧	Par North	0,7,0	→	7	**************************************
'n	189	. 96	191	192	193

Masse			524 (M+1)	394 (M+1)
Masse	88 84	393	523	393
Q	\(\rightarrow \frac{1}{2} \ri	£ >		
၁	, c.,	y Const	, o x	¥.
8	Ŧ	r	Ŧ	±
A		***************************************	→ 	→ Z
ċ	194	195	196	197

_	T		T	
Masse	462 (M-1)	442 (M+1)	S06 (M+1)	476 (M+1)
Masse	463	4	505	475
۵	7 7 7 7	TZ XX	\$	TZ
U	£,	, t, , o , c, ,	, to, ody	ch, ch,
8	x	±	±	¥
А	→	1		
È	198	199	200	201

	 	T		
Masse	423 (M+1)	391 (M+1)	525 (M+1)	541 (M-1)
Masse	422	390	524	542
٥	#5 7 F	TZ X	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	THE TANK
ပ	£,	P, O	X C. G.	، گ
æ	Ξ	r	τ .	¥
A	→ Zz	F F F F F F F F F F F F F F F F F F F	+	
°c	202	203	204	205

_				
Masse	434 (M-1)	447 (M+1)	423 (M+1)	405 (M+1)
Masse	435	84	422	404
Q	7-X 7-X 7-1 7-1 7-1 8-1	£ ,	,F={\(\)	,r-z
S	, A, O, X	, c. c. x	£, 2	£, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
8	I	· ·	I	T
4	**************************************			
٤	206	207	208	508

		,		
Masse	417 (M+1)	403 (M+1)	483 (M+1)	451 (M+1)
Masse	4 6	402	. 482	450
Q	_z	HO J.F.	H ₃ C CH ₃	D. N.
C	, cH ₃	, ct,	, d., d.,	. £,
8	±	Ŧ	I.	r ·
۷		# Z	→ Z L L L L L L L L L L L L L L L L L L	**************************************
=	210	211	212	213

		<u> </u>	Γ	<u> </u>
Masse	469 (M+1)	332 (M+1)	389 (M+1)	389 (M+1)
Masse	468	331	388	388
Q	X OF,	**************************************	, -0 - 0+,	, 0-0+
c	, сн,	H3C CH3	CH3,	X CH,
80	I	I	Ι	Ξ.
4			7	7
٤	214	215	216	217

Masse	380 (M+1)	437 (M+1)	437 (M+1)	395 (M+1)
Masse	379	438	436	394
O	Ŧ	* 0~CH3	√°-c+,	X X X X X X X X X X X X X X X X X X X
С	£.	O CH,	S S S S S S S S S S S S S S S S S S S	£, 0
89	H,C ~ 7	T.	±	. ±
A	→	7	→	
°	218	219	220	221

Masse	473 (M+1)	506 (M+1)	404 (M+1)	336 (M+1)
Masse théorique	472	905	403	335
0	0 2 - 0	in Control of the Con	·	Ι
ပ	, 4,	, cH ₃	, GP,	, ch, X
æ	r	Ŧ	7¢4,	ς ^χ
A	→ Z	→ Z	F F F F F F F F F F F F F F F F F F F	→ Z , L , L , L , L , L , L , L , L , L ,
ċ	222	223	224	225

_			·
Masse	336 (M+1)	336 (M+1)	420 (M+1)
Masse théoriaue	335	335	419
O	Ι	x	Ι
C	o ch,	£, ,	, c, c
60	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , 	, ← ,	, , , , ,
٨			
٤	226	227	228

Masse	454 (M+1)	350 (M+1)	395 (M+1)
Masse theorique	453	349	394
q	I	I	o >>
၁	£, 0	₹,	0 CH3
8	₹	ک چ	Ι
۷	H,C-S	For the second s	F F F F F F F F F F F F F F F F F F F
=	229	230	231

		T		γ
Masse	375 (M+1)	355 (M+1)	355 (M+1)	371 (M+1)
Masse	374	354	354	370
Q	*HO ~ O ~ ~ ~ ~	, KO, OH,	£,°<	¥,°<
С	X O-CH,	, O CH,	0 O CH3	, o - o - x
80	π	*	r	I .
ď	→ \ z	H, C	CH,	H ₃ C ₂ O ₂ H
E	232	233	234	235

Masse	365 (M+1)	365 (M+1)	365 (M+1)	365 (M+1)
	8	88	ğ K	ĕ
Masse	36	8	364	364
O	*, √C+3*	**************************************	¥,	I
၁	, O-CH,	O O'	O CH ₃	O CH,
8	r	I	± .	t, A
4	× × × × × × × × × × × × × × × × × × ×	2 - Z	¥	Z
E	236	237	238	239

		l	1	I	
Masse	331 (M+1)	331 (M+1)	302 (M+1)	336 (M+1)	284 (M+1)
Masse	330	330	301	335	283
O	* c4,	Ξ	I	Ι	[≯] NH ₂
၁	, o-o, X	X CH3	, dd,	£, 0 ×	N/X
8	¥	n _s c.	★ cn,	∱ ⊊,	ن ^{کر} *
A	→ ~ z		\rightarrow \frac{1}{2}	5 / 2	
ċ	240	241	242	243	244

		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Masse	448 (M+1)	380 (M+1)	380 (M+1)
Masse	447	379	379
Q	Ι	I	I .
၁	£, 0, x	£, ,	£, ,
89	₹°°	* C .	*
4	A A A A A A A A A A A A A A A A A A A	a a a	
'n	245	. 546	247

		·	 	Τ
Masse	380 (M+1)	346 (M+1)	380 (M+1)	346 (M+1)
Masse	379	345	379	345
0	.	Ţ	I	I
ပ	ξ ,	£, ° ×	£, ,	£, °
80	*°	* F	4,0	X CH3
A	4.	5	5 7	\$\frac{1}{z}
'n	248	249	250	251

_		,	**************************************
Masse	464 (M+1)	394 (M+1)	448 (M+1)
Masse	463	363	744
O	Ξ	I	Ι
၁	£, ,	ę, ×	£, o
89	*°	K ° - £	x 9-₹
4	F F F F F F F F F F F F F F F F F F F	E T T T T T T T T T T T T T T T T T T T	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
Ē	252	253	254

Masse	380 (M+1)	380 (M+1)	380 (M+1)	346 (M+1)
Masse	379	379	379	345
O	Ŧ	I	#	τ
C	, сн,	, e	£, °	, ch,
80	¥ 5.5	¥ 9-€	× 9-5	× 9-5
A	u u		124°	o Z
ė	255	. 256	257	258

		,	
Masse	380 (M+1)	346 (M+1)	464 (M+1)
Masse	379	25. 25.	463
0	I	I	Ι
C	£, 0	£, o x	£, °, ×
60	× 9-5	£ 5-5	× 5-₹
4	D Z	7 2 5	
۵,	259	260	261

	r		
Masse	498 (M+1)	- 437 (M-1)	394 (M+1)
Masse	497	438	393
a	I	r	Ξ .
0	₹, • ×	£, °	P, OF
83:	, y 9-€	x 9-5	× 9-5
۷	H,C-S	CH3 OH3 O	£
Ė	262	263	. 284

Masse	398 (M+1)	354 (M+1)	380 (M+1)
Masse	397	353	379
٥	r	Ι	I
ວ	, or x	£, ,	, CH ₃
8	× 9-5	, ≺c _r ,	* o £
A	m	u Z Lu	" T T T
٦	265	. 586	267

Masse	358 (M-1)	394 (M+1)	408 (M+1)	454 (M+1)
Masse	359	393	407	453
0	¥	r	I	X of
ပ	F, OX	, c, c,	£, 0	, ch,
8	* * * * * * * * * * * * * * * * * * *	* C.	£ .	т
A	Z 2	5 × ×	£ \$ \$ \$	
ċ	268	269	270	27.1

			
Masse	469 (M+1)	510 (M+1)	430 (M+1)
Masse	468	2 09	429
a	¥, 0	×-0	×-°
ວ	, c. c.	, c.	, tho , co-x
8	r	.	Ι
4	Z Z	D Z	5
è	272	273	274

Masse	554 (M+1)	466 (M+1)	462 (M+1)
Masse		465	461
O		×-0, £	×-°
U	, ch,	, et , o , et ,	, o d
æ	Ι.	Ŧ	x
A	5		Z Z
è	275	276	277

	1	1	T	
Masse	419 (M+1)	473 (M+1)	522 (M+1)	514 (M+1)
Masse	418	472	521	513
0	×-°	X-0 m	×-°	× = 5
ບ	£, 0	, 40, CH,	,	, p, o, x
8	τ	ı	I	Ŧ
A		0	D 0	
ċ	278	279	280	281

	Masse	548 (M+1)	508 (M+1)	526 (M+1)	488 (M+1)
	0	22	8	52	48
	Masse		507	525	487
	Q	×-°		**************************************	×
č	ပ	, cH ₃	, cr,	, ch	, cH3, O, CH3
	8	I	· r	I.	I
	V	2 2	Z 2	0	
ļ	°C	282	283	284	285

			γ
Masse observée	503 (M+1)	544 (M+1)	464 (M+1)
Masse	505	25 E2	463
O	×	\$\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ \frac	×-°
ပ	, d	o con	X CH3
æ	r	¥	±
∢	Z u u		
ċ	286	287	288

	 	T	
Masse	498 (M+1)	588 (M+1)	500 (M+1)
Masse théorique	497	587	499
٥	x-0, z=0		×-0, \$\frac{\pi}{\pi}\$
υ	, cH,	X, CH.	y Och
8	I.	¥	. ±
٧			
٦	289	290	291

	T	1	T	T
Masse	496 (M+1)	453 (M+1)	609 (M+1)	507 (M+1)
Masse	495	452	909	905
0	×°		, o m	× 0 m
o	, c. c.	. CH3	£,04	, to, o-1
8	I	r	Ŧ	I
A			**************************************	
è	292	293	294	295

				
Masse	556 (M+1)	635 (M+1)	564 (M+1)	548 (M+1)
Masse	555	634	563	£
٥	×-°	±	×-0,-2,	×-0, 5
ပ	£,	o'od'	, e, e,	, th. o. c. th.
8	Ŧ	Ŧ	±	τ
A				
Ė	296	297	298	299

Masse	568 (M+1)	582 (M+1)	542 (M+1)	560 (M+1)
Masse	295	581	22	559
Q	× 0 0		,	×°° ±
ပ	, co, co,	, ch, ch,	, o-x	, ch ₃
8	r	I	±	x
A			# # # # # # # # # # # # # # # # # # #	
Ė	300	301	302	303

$\overline{}$				
Masse	269 (M+1)	31B (M+1)	389 (M+1)	375 (M+1)
Masse	588	317	888	374
О	Ι	× ×) . t	ئ لْد
၁	2	Z 1/4	H,C ~ CH,	£ 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2
8	o ^l t £	ر پر	r	I
¥	CI C	7 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	X 2	X 2
ځ	304	305	306	307

	·		
Masse	403 (M+1)	415 (M+1)	447 (M+1)
Masse	402	41	944
0	ý- ē	×	٠ ٧
၁	£	2 0 0 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	£ 24°
æ	. .	r	r
٧	N D	* * * * * * * * * *	
ů	308	309	310

_		1	<u> </u>
Masse	455 (M+1)	482 (M+1)	529 (M+1)
Masse	22	481	528
a	الر غر	y F	گر گہر
၁	" () * f	The state of the s	J. D. 24°
8	r	x .	r
A	× × × × × × × × × × × × × × × × × × ×	X 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	
·c	311	312	313

			T
Masse	505 (M+1)	505 (M+1)	456 (M+1)
Masse	504	200	455
0	جُرِّ کم	y · f	بر بر
၁	" + C = + C	\$ - ? +°	H ₃ C CH ₃
8	x ,,	Ψ .	Ξ.
A	5	0 × ×	
Ė	314	315	316

Masse	535 (M+1)	462 (M+1)	389 (M+1)
Masse	. 534	461	388
٥	بر بر	y .₹	-CH3
ပ	£ 0 2 2 4	£	н,с.,сн,ссн,
80	I	r	r
V		0	√ 3 ₅
'n	317	318	319

	T .			T
Masse	375 (M+1)	403 (M+1)	415 (M+1)	447 (M+1)
Masse	374	402	414	94
٥	-C+3	, ch	,0-03	, c-CH ₃
ပ	H ₃ C, OCH,	H,5C,0	O. N.	15 O O O O O O O O O O O O O O O O O O O
8	Ŧ	Ŧ	Ξ	I
4	Z Z	Z	Z Z	Z o
È	320	321	322	323

. §	÷	F	ਵ
Masse	455 (M+1)	482 (M+1)	529 (M+1)
Masse	454	481	528
O	, O-CH3	-co-ch	0-CH ₃
ပ	H,C,N	0 ×	
89	I .	I	I.
4	Z z	√ J _o	7 7 5
ċ	324	325	326

Masse	SO5 (M+1)	505 (M+1)	456 (M+1)	462 (M+1)
Masse	504	. 504	455	461
Q	, - Cr.	0-CH2	- CH3	£-0-4
၁	H3C 0 4	H,5C.0	H,C, H,C	H,C N
8	r	Ξ	I	Ŧ
A	Z 5 5	Z 0	Z Z	**************************************
ċ	327	328	329	330

		·		,
Masse observée	410 (M+1)	505 (M+1)	390 (M+1)	446 (M+1)
Masse Ibéorique	408	505	390	944
O	¥		IZ,	F
ပ	£, 0	, ch,	ŧ. L	₹, Ļ
8	¥°,°±	±	± .	Ŧ
4	D N	+ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	→ ZZ u u u u u u u u u u u u u u u u u u	+ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \
è	331	332	333	334

	·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Masse	404 (M+1)	416 (M+1)	448 (M+1)
Masse	404	416	844
٥	x 2		\$ ~ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \
၁	₹, , , , ,	, o x	£, ×
8	r	Ξ	. I
V	Z	**************************************	**************************************
ءَ	335	336	337

Masse	403 (M+1)	481 (M-1)	451 (M+1)
Masse	402	482	450
0	± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ±	H, Co.	£-~
C	, or ,	, d,	, ch,
8	r	I	Ŧ
٧	→ Z u u	**************************************	
٤	338	339	340

Masse	469 (M+1)	475 (M+1)	413 (M+1)	389 (M+1)
Masse	468	474	412	. 388
0	\$\frac{\varepsilon}{z}	£-z 0	₹	4 z
၁	£,	, CH ₃	, e	, ch,
В	I	r	r	I.
А	**************************************	Z		
è	25	342	343	8

 $(\varphi_{i})_{i} \leftarrow (\varphi_{i})_{i} = (\varphi_{i})_{i} =$

		i		1
Masse	371 (M+1)	383 (M+1)	415 (M+1)	369 (M+1)
Masse	370	382	414	368
0	x 2	\(\sum_{\begin{subarray}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\	\$-\frac{1}{2}	£ - ×
ပ	, CH ₃	, c., c., x	, cH ₃	, G.
8	I	I	I	x
4	→ Z	→ ~	***************************************	7
'n	345	346	347	348

		,	г	
Masse	449 (M+1)	417 (M+1)	435 (M+1)	441 (M+1)
Masse	448	416	434	440
0	Myc Ctr	0 F1-N	Z v v	£
ပ	, y, y,	, o , d,	ę, o x	, et , o , x
8	Ι	r	r	¥
V	→ ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	→ v	7	→
è	349	350	351	352

	I	T	7	Τ
Masse	461 (M+1)	439 (M+1)	366 (M+1)	304 (M+1)
Masse	460	4 38	365	303
O	Z Z	I	Ι	× 0 cm
၁	, cH ₃	X CH ₃	ð × Ý	ř,
80	Ξ	H,c.o/X	0-0 1-0	Ŧ
A		C C	**************************************	7
Ė	353	354	355	356

				
Masse observée	458 (M+1)	407 (M+1)	299 (M+1)	465 (M+1)
Masse théorique	457	406	298	464
Q	I	I.	, o-c,	£
၁	, s	*5 *5 ×	z X	£,0,4
8	~ `	y o y f H	±	r
A	→ Z 5	Z LL	7	
È	357	358	359	360

Masse	425 (M+1)	424 (M+1)	467 (M+1)	530 (M+1)
Masse	. 424	423	466	529
Q	o de la companya de l	z=\	Z=0	1500 2000 2000 2000 2000 2000 2000 2000
C	, or X	, cH3	o o d	£, 0, X
8	Ŧ	T	I	±
A		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,		+ × ×
•	361	362	363	364

Masse observée	386 (M+1)	360 (M+1)	402 (M+1)	385 (M+1)
Masse		359	401	248 E
0	√ • • • • • • • • • • • • •	**************************************	\$ -> - o > >	z /// // // // // // // // // // // // /
S	£, 0, 4,	£, 0	e 45.0	£, 0
8	Ŧ	I.	I	T
٨	Z 2		Z Z	
·	365	366	367	368

Masse	390 (M+1)	384 (M+1)	430 (M+1)	386 (M+1)
Masse	389	383	429	385
0	**************************************	¥5) 	о > > Сн
၁	, tho, o + X	o ch,	X CGH3	, ch,
8	I	I	r	I
A		\$\frac{1}{2}		5
Ė	369	370	371	372

		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Masse	428 (M+1)	449 (M+1)	480 (M+1)	497 (M-1)
Masse	427	84.	479	498
a		z		
၁	*6,0-X	, cH,	£,04	F ₂ ,0
В	±	r	I	Ξ
¥	7 7 7		5	**************************************
Ē	373	374	375	376

	T	1	T
Masse	457 (M-1)	458 (M+1)	501 (M+1)
Masse	458	457	200
a	₹-Ē	Z= Z= O)	
C	£,00	, p, o, x	X O. OH,
89	Ŧ	r	T
A		The state of the s	L'a
٤	377	378	379

Masse. observée	564 (M+1)	420 (M+1)	394 (M+1)
Masse théorigue	. 563	g. 4 0	393
O	Brook A		
c	, ch.	. Ho.	Ę.
60	¥ .	¥	Ŧ
۷		Z u	→
ċ	380	381	382

Masse	434 (M-1)	419 (M+1)	422 (M-1)
Masse theorique	435.	418	423
0	CH,		× 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
c	, cH ₀ , cH ₀	, of t	, C, CH ₃
80	I	Ŧ	Ŧ
4	1 2 1 L		
°c	383	384	385

Masse observée	418 (M+1)	462 (M-1)	418 (M-1)
Masse théorique	417	463	419
0	0 ×	>	r r r r r r r r r r r r r r r r r r r
U	, o, o,	, 40, 0 H	, 4, 0, 4,
8	¥	I	I
A		The second secon	X X X X X X X X X X X X X X X X X X X
ċ	386	387	388

Masse	460 (M-1)	483 (M+1)	514 (M+1)
Masse		482	. 513
0	S o x	z	
C	, ch	, сн,	, ch,
8	¥	н	*
A	I F F F	N F F F	R F F
è	389	390	391

Masse	394 (M+1)	490 (M+1)	374 (M+1)	348 (M+1)
Masse	393	489	373	347
O	I	Ι	× 0 CH3	Ι
၁	d Logar	QQ gx	H ₃ C CH ₃	H.C.
8	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	, °	I	. #3.c
4			→	Z u
٤	392	393	394	395

		γ	,	v
Masse	401 (M+1)	380 (M+1)	302 (M+1)	316 (M+1)
Masse	400	379	301	315
۵	, o ce,	*5 ∀	τ	¥ 6
Э.	o X N N E HO	, y, o, x,	N, OH	~ CF
8	r	0,0 V	o ^y r £	Ŧ
۷	→			7
'n	396	397	398	399

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	·	
Masse	485 (M+2)	410 (M+1)	424 (M+i)
Masse théorique	483	409	423
O		¥ ,	°,
၁	ò	o L	<u></u>
8	۲,	χ.,	X 0
A	→	Z	→
٤	400	401	402

	<u> </u>	1	I	<u> </u>	·
Masse	379 (M+1)	322 (M)	332 (M+1)	326 (M+1)	356 (M+1)
Masse	378	321	331	325	355
0	Ξ	Ι	, ,	Ŧ	-0 ∕*
၁	0 1	, x	N OH	2 2	o-z
8	٠ ۲°	X	Ι	, X.	Ι
٨		7		→ (z	→
٤	. 403	404	405	406	407

		 	
Masse			
Masse	441	475	422
O	Z Z Z	TZ }	112
၁	, o x	ò	ò
80	I	Ξ.	I
∢			
٤	408	409	410

$\overline{}$		i		· ·
Masse				
Masse	524	383	429	471
٥	TZ T	IZ	\(\)	27
ပ				ò
8	r	Ι	r ·	Ι
A	**************************************			
ů.	411	412	413	4.

_	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	·	,	,
Masse	·			
Masse	144	388	356	490
Q	\(\frac{1}{z}\)	IZ T	\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	****
C	, o _ x) ×	`	
8	x	I	I	I
4	- Z		→	+ Z
'n	415	416	417	418

				1
Masse observée	·		486 (M+1)	458 (M+1)
Masse th é orique	448	474	485	457
a		-z 0	+6	: -+
C	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	, o-x	~~~	o= \
8	x	±	x°	x°
4	+ L u	Z u. u.	t L	\$\frac{1}{2}\int_{0}
=	614	420	421	422

Masse	398 (M+1)	451 (M+2)	360 (M+1)	430 (M+1)	331 (M+1)
Masse	397	449	359	429	330 .
0	**************************************		<i>√</i> , <i>×</i>	\ \ \	,
၁	0,2		O X	TZ 0 X	O X
8	· •	<i>></i> °≺ <i>Y</i>	T	I	T.
٧	→ 		→	7	→
ċ	423	, 424	425	426	427

Masse	441 (M+1)	471 (M+1)	412 (M+3)	421 (M+1)	37B (M+1)
Masse	044	470	409	420	377
٥	x-°'	* '	×°	70 74	K°.
0		OX OX	N O N E	O X	o X
8	I	I	Ŧ	• т	~ _o x
Ą		7	→	→ Z	7
·=	428	429	430	431	432

D Wasse Wasse Observe
z-0 z-0 z-0 z-0 z-0
m r r r
435 434 434 436 436 436 436 436 436 436 436

		T	
Masse	448 (M+1)	426 (M+1)	
Masse théorique	447	425	462
Q	×-°′	×~°′	I
၁	+ 2 - 0 \ \ z-0	**************************************	o x
8	Ι	' ±	\^ \^
V	5-	5	N L L L L L L L L L L L L L L L L L L L
° c	437	4 38	439

Masse				
Masse	533	531	499	421
٥		So		o=\
ပ	**	•	**	XX o
8	±	r	¥	I
¥	u N		T N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	" Z
ė	440	144	442	443

Masse				
Masse théoriqué	465	449	431	471
a				HA
v			***	X) o
æ	±	Ŧ	Ξ	I
¥	N F F	N L L	" N	The state of the s
'n	444	445	446	447

Masse				·
Masse	777	489	534	535
O	o HN	o ×		0 5
၁	X) o	o to	X, o	x 0 0
82	H .	¥	¥	±
4	N F F		N L E	a N
٤	448	449	450	451

Masse			
Masse	534	541	573
a	X O N N N N N N N N N N N N N N N N N N		*
C	X	**	70
60	¥	: I	· r
A	F F F	" N	T Z
-	452	453	454

	1			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Masse				
Masse	559	514	467	920
a		X 0= 112 0		
၁	**		70	؞ؙ۪ڂۄ
8	.	Ξ.	ı.	± '
A	The state of the s	u Z	" Z	
È	455	456	457	458

			,
Masse observée			
Masse théorique	453	288	463
Q			× •= >=•
ပ	م ر		70
8	r	±	I .
4	u z	T N	u N
ċ	459	460	461

			·
Masse observée	470 (M+1)	486 (M+1)	424 (M+1)
Masse théorique	469	485	423
a	x-°′	~ ~	√ °′
ပ	~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	Z-0 5	
80	I	I	Ξ
ď	5	5	7
è	462	463	464

Masse	394 (M+1)	480 (M+1)	443 (M+2)	330 (M+2)
Masse théorique	393	479	441	328
Q	x°	r		Ξ
c	o X	5 5		Z X
8	o _{~%} X	\ \ \	Х	∀ * .
٧	Z Z			
ċ	465	466	467	468

]		
Masse	295 (M+1)	412 (M+3)	333 (M+1)	423 (M+1)
Masse	294	409	332	422
O	Ι	,	Ţ	I.
C	2//	, o _x	2/1/	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
8	\dagger \dagg	¥	~ °√ <i>Y</i>	~o^*
A	→	Z Z	**************************************	Z u. u.
٦	469	470	471	472

			
Masse	403 (M+1)	445 (M+1)	394 (M+1)
Masse	402	4	383
0	I	I	I,
၁	240	Z=====================================	IZ O
8	- با	\	7
4	F F F		
ė	473	474	475

	 		
Masse		464 (M+1)	365 (M+1)
Masse	365	463	364
O	Ι	I	I
3	۽ لِج	, TZ	,₹¥°
8		y)	J.
∢ .	**************************************	" X	"_" X
·=	476	477	478

. .

		·	_
Masse	455 (M+1)	503 (M-1)	
Masse	454	504	
O	I	Ι	
၁	122	a Iz	•
8	7	9- 4	_
A	" Z X	X	
°c	479	. 480	

	, ·	<u> </u>		
Masse observée	•	355 (M+1)	355 (M+1)	389 (M+1)
Masse théorique	367	354	354	388
۵	x o'	x-o'	x-o'	x-o'
U		0 X	O N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	O N N
8	+;	→ н	±. ∻	±. ↑
A				
°	481	482	483	484

		<u> </u>		
Masse observée	341 (M+1)	357 (M+1)	355 (M+1)	355 (M+1)
Masse théorique	340	356	354	354
0	x-o'	x-°′	x°	x-o'
O	0 N N	0 N N	0, x - 0 = x	0 ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~
æ	H →	+ →	+ →	±. ★
A		, o	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	
°u	485	486	487	488

			,	
Masse observée	409 (M+1)	389 (M+1)	326 (M+1)	395 (M+1)
Masse théorique	408	388	326	394
٥	Xo	Xo	x-°′	x-o'
o		Jornay James	0	0 / 0 / 1 / 1 / 1 / 1 / 1 / 1 / 1 / 1 /
83	, + /	+ →	#-	++
A	F F F			N F F
°u	489	490	491	492

Masse observée	341 (M+1)	395 (M+1)	345 (M+1)	345 (M+1)
Masse théorique	340	394	344	344
۵	x-o'	x o'	x-o'	x-o'
U	0 × N	O'N T	0.2	0
œ	±.	Η 수	/ H. ★	H →
A		F F F		F N
°L	493	494	495	,496

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
Masse observée	345 (M+1)	405 (M+1)	375 (M+1)	375 (M+1)
Masse théorique	344	404	374	374
a	X	x o	x-o'	x-o'
υ	0 × N		O N N	0 ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~
89	H. 	H -	₩	±. ↑
Ą	Z Z	Br N		
° L	497	498	499	500

Masse observée	419 (M+1)	405 (M+1)		332 (M+1)
Masse théorique	418	404	380	331
a	x-o'	x-o'	√₽)
v	JAN TO	John J	0 X	₽ X
60	н. +	+	++	±. ↑.
A	Br A	D N O	→	→ Z
ů	501	505	503	504

Masse observée	330 (M+1)	356 (M+1)	385 (M+1)	377 (M+1)
Masse théorique	329	355	384	376
0	, ,	1 ₀	, ,	, , ,
U		°Z,	ON)°, z
æ	±. ↑	+.	#. ★	±. ★
ď	Z Z	N	→	→
ů	505	909	507	508

Masse observée				
Masse théorique	358	385	371	360
O	\ \ \	, °∕×	/ ₀ ×	, ,
O	-0, _z			Jo, N
.60	+	+	+	#
A	→ Z	→	Z 0	→ Z
° L	509	510	511	512

Masse observée	360 (M+1)	415 (M+1)	429 (M+1)	409 (M+1)
Masse théorique	359	414	428	407
0	√ 0∕×	√ 0 ★	, ,	×~0~
၁	O, ZI		o z z	HN NH
80	Η.	++	∓ .	±. ↑
А	→ Z	Z Z	Z O	
°u	513	514	515	516

Masse observée	359 (M+1)	405 (M+1)	390 (M+1)	376 (M+1)
Masse théorique	358	404	389	375
O	* _0'	*	/ ° }	∓
၁	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N		10, N	o=
89	, +	++	Η. 	,°-X
Ą	→ Z	→ N	→ N	Z L
'n	517	812	519	520

Masse observée	388 (M+1)		426 (M+1)	
Masse théorique	387	313	425	313
a	, , ,	/· ° }	<i>,</i>	/ }
v) Z X			
80	Η 수	н-	¥ +	+ +
A	→ N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	Z	Z D	F N
ů	521	522	523	524

,g				
Masse observée		387 (M+1)	359 (M+1)	429 (M+1)
Masse théorique	373	386	358	428
a	,	**	*	70
v	o-x	O, N		, z
80	Ĥᅷ	н 	++	+ +
A	₩ Z	Z Z	N D	→ Z
ů	525	526	527	528

Masse observée	457 (M+1)	499 (M+1)	369 (M+1)	439 (M+1)
Masse théorique	456	498	368	438
O	K°	£°	√°	X°
၁			o z x	Co Z X
8	Ψ.	#.	#.	+.
Α .	₩ N	Z Z	J. N.	Z
°E	529	530	531	532

Masse observée	407 (M+1)	413 (M+1)	455 (M+:1)	427 (M+1)
Masse théorique	406	412	454	426
a	£°	7	X 0	*
v			O Z	
•	+ →	4 ÷H	+.	±. ↑
A	Z	→ N	Z 0	Z O
ů	533	534	535	536

Masse observee	447 (M+1)	408 (M+1)	468 (M+1)
Masse théorique	. 446	407	467
Q	¥°	x°	T.º
υ	N, O, O,	N O N	N, O, O, N,
ω.	+ .	++	∻ н
Ą	→ N	Z Z	₩ N
ů	537	538	539

Masse observée	443 (M+1)			
Masse théorique	442	328	340	340
Q	\	, ,	,	, ,
U	O Z			Z
8	++	+	# . ★	+,
٨	Z 0	F N	→	→ Z
°c	540	541	542	543.

Masse observée	356 (M+1)		359 (M+1)	386 (M+1)
Masse théorique	355	403	. 328	385
٥	/ ₀	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	x °	*\^0\~
O	S	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	o X	N, O, H, N,
æ	# +	н≠	н≠	→ +
A	Z	→ Z	Z	~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~
°L	544	545	546	547

Masse observée		423 (M+1)	487 (M+1)	471 (M+1)
Masse théorique	344	422	486	470
a	67	, o ×	£°	x-°
ပ	0 1	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N		o'x x
8	+ →	Η-	#-	±. ∤
A		→ Z	ĕ Z	- Z
۵	548	549	550	551

Masse observée	491 (M+1)	433 (M+1)	390 (M+1)	380 (M+1)
Masse théorique	490	432	388	378
۵	£°	7	\ \ \	×°,
၁	N. O. W.	N, O Br	0 2	2 Z
В	Η →	+. →	#-	++
A	Z Z	→ N	₩ Z	→ N N N N N N N N N N N N N N N N N N N
°c	552	553	554	555

Masse observée	460 (M+1)	415 (M+1)	343 (M+1)	363 (M+1)
Masse théorique	458	414	342	362
O	¥°	/ 0	*	\s ₊
C	N, O, N	SON		0 X
60	+.	+	+	H. ★
A		Z 0	Z Z	~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~
°E .	. 556	557	558	559

servée	V+1)	4+1)	4+1)	<u>+</u> 1)
Masse observée	369 (M+1)	357 (M+1)	402 (M+1)	391 (M+1)
Masse théorique	368	356	400	390
۵	<i>,</i>	, ,	, ,	×,0^
U		$\langle \rangle_{N-\sqrt{\chi}}$	$\langle \rangle_{N-\chi}$	
ω	++	H ←	+-	+
А	F	Z Z	→ Z Z	Z Z
u	260	561	562	563

Masse observée	351 (M+1)	341 (M+1)	453 (M+1)	379 (M+1)
Masse théorique	350	340	452	378
O	/ ₀ >	/ >	7	×=0
၁	$\langle \rangle_{N-\chi}^{\circ}$	$\langle v \rangle$	o x	
8	, H .	н. 	Η.	++
A		H	Z _	→ N N N N N N N N N N N N N N N N N N N
°c	564	565	566	567

Masse observée	431 (M+1)	384 (M+1)	368 (M+1)	337 (M+1)
Masse théorique	430	383	367	335
Q	1 0 →	√ 0∕★	, ,	,
O	S. N.	X O		×
æ	Ĥ÷	→ H	∓	‡.
A	Z	Z	→ Z	Z Z
°	568	569	920	571

bservée	M+1)	M+1)	Z+1)
Masse observée	454 (M+1)	498 (M+1)	288 (M+1)
Masse théorique	453	497	287
Q	× /	/ >	, NH ₂
v	0=Z 0=Z N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	O LANGE OF THE STATE OF THE STA	2HN X
æ	н≁	++	∓. ┿
4	→	→ Z	Z Z
ů	572	573	574

Masse observée		393 (M+1)	392 (M+1)	412 (M+1)
Masse théorique	393	392	391	411
0	, ,	ν=0 Υ	-04	-04
o		0, N		0 4
80	¥.	±.	± +	++
. А	Z Z	Z Z		
· °c	575	576	277	578

φ				
Masse observée	342 (M+1)	340 (M+1)	356 (M+1)	410 (M+1)
Masse théorique	341	339	355	409
Q	-04	-°\+	-04	-04
U				
83	++	++	++	+
Ą	0 () z	o Cz	0 \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	
ຶ່ນ	579	580	581	582

<u>"</u>			<u> </u>	
Masse observée	396 (M+1)	434 (M+1)	342 (M+1)	392 (M+1)
Masse théorique	395	433	341	391
۵	-04	-04	-04	-0.4
U			o=_	
œ	→ H	+	++	+
Ą		o C	o Cl	
'n	583	584	585	586

Masse observée	372 (M+1).	404 (M-1)	402 (M+1)	392 (M+1)
Masse o	372 (404	402 (392 (
Masse théorique	371	405	401	391
٥	-04	-04	-04	-04
ပ				
8	Η 👉	н ∻ -	+ +	+ →
Α .	o L			
ů	287	588	589	290

				,
Masse observée	358 (M+1)	344 (M+1)	460 (M+1)	375 (M+1)
Masse théorique	. 357	343	459	374
Q	-04	-°\+	, ,	, ,
υ))			ST X
æ	+	+	± →	±. ↑
A			Z	Z 0
ů	591	592	593	594

Masse observée	390 (M+1)	302 (M+1)		350 (M+1)
Masse théorique	389	301	375	349
Q	\right\{\frac{1}{2}}	* d	X	# →
v	- ∘	o=x		o dx
8	+≁	 +	++	کر _
٧		→ D D	→ N D	→ Z u u u u u u u u u u u u u u u u u u
°د	595	596	597	298

Masse observée	412 (M+1)	400 (M+1)		355 (M+1)
Masse théorique	411	399	330	354
a	\\$\ \	,	, ,	x-o'
J	o L	·	δ. ₂ / _χ	0 2 0 4
8	٨	۲ مر مر	± *	+
Α .	→ 	→ Zz	→	
°E	599	009	601	602

servée	+1)	1	ç	Ę
Masse observée	383 (M+1)	409 (M+1)	369 (M+1)	389 (M+1)
Masse théorique	382	408	368	388
o	x-0'	×°°	x-o'	x-0'
ပ	o = \	0 × 1	0/ 0=4	0 × 1
65	+	H ←	н≁	± *
٨		F N		
°c	603	604	909	909

Masse observée	409 (M+1)	341 (M+1)	355 (M+1)	409 (M+1)
Masse théorique	408	340	354	408
٥	x-0'	x-0'	x~o′	x-0'
υ	0/ 0=4	0 N O=\ \	0 2 0= 4	0 X
60	H ≁	, †	¥	H →
Ą				F F E
°	209	. 809	609	610

			<u> </u>	
Masse observée	389 (M+1)	341 (M+1)	371 (M+1)	369 (M+1)
Masse théorique	388	340	370	368
٥	x o'	x-0'	x-0'	x-0'
S	0 × - 0 × -	0/N- 0=4	0 N O X	0 / 0 / 1
8	н 🗲	Η 수	+	++
۷ .				
°E .	611	612	613	614

Masse observée	405 (M+1)	395 (M+1)		403 (M+1)
Masse théorique	404	394	380	402
0	X	x-0'	√ -8	*
2	0 1	0 × -	Z O	
8	н∻	Η 수	H ≁	#.
A			→ <u>T</u>	Z
°c	615	616	617	618

	 :			
Masse observée	409 (M+1)	409 (M+1)	379 (M+1)	331 (M+1)
Masse théorique	408	408	378	330
O	*	*	*	\ \ \
S	o x	y o		N
8	Η 🛧	H+	# +	+ +
٧	¥	L L	Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z	→
°c	619	620	621	622

Masse observée	443 (M+1)	487 (M+1)	318 (M+1)	418 (M+2)
Masse théorique	442	486	317	418
O	√ ^{da}	н ∻	\ \ \	+ →
v	2,0 2,0		₽ 太	A Z Z
B	+ →	a X	+ ★	ر ۲
٧			→	
°c	623	624	625	626

servée	[Ţ	Ę	, Ç
Masse observée	395 (M+1)	395 (M+1)	361 (M+1)	401 (M+1)
Masse théorique	394	394	360	400
0	+ ←	± *	∓	\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \
O			0 2 Jx	N. O. V.
8	,	* 0	۲ ,	+ +
٧	**************************************	X X X	→ N	→ N D
٥	627	628	629	630

Masse observée	•	388 (M+1)	409 (M+1)	423 (M+1)
Masse théorique	414	387	408	422
a	√ 0∕	√ °∕	°,	°×
v			N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	0 /x /
8	++	++	++	+ +
٧	→ N			→ N D
°C,	631	632	633	634

		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
Masse observée				
Masse théorique	436	390	358	341
O	√	d X	× 8	, ,
v	N X	-S N-X	_0,z	
8	H ∻	+ ←	H+	+ +
۷	~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	→	→ N D	
°E	635	636	637	638

A				T
Masse observée				419 (M+1)
Masse théorique	413	383	374	418
۵	d *	, ,	\ \ \	+ +
U	Q X		0 2	0 7 7
8	+ ∻	H <i>≠</i>	++	۲۸ مر
٧	, .			F F
°c	639	640	149	642

Masse observée	332 (M+1)	425 (M+1)	377 (M+1)	391 (M+1)
Masse théorique	331	424	376	390
٥	√ 0∕×	/ ₀ \	√	, ,
0	, O-X	- N = X p	-s w-x	o x
89	н∻	+	+	+
A	→ N D		→	→
°E	643	644	645	646

Masse observée	313 (M+1)	365 (M+1)	436 (M+1)
Masse théorique	312	364	435
٥	d *	# 	, ,
O	N X	0	N O X
0	± *	£	+
4	→ N D	→ Z 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3	
°c	647	648	649

Masse observée	418 (M+1)	403 (M+1)	386 (M+1)	365 (M+1)
Masse théorique N	417	402	. 385	364
٥	/ %	*_0	\ \ \	λ,
S	N O X	No X	N.H.	o'x x
8	+ +	+ +	± *	+
A	→ N	→ N	→	→ N D
°u	651	652	653	654

				·
Masse observée				345 (M+1)
Masse théorique	413	400	398	344
O	√°∕.×	√o∕×	, ,	+
S			o do de de la companya della companya della companya de la companya de la companya della company	O X
8	1	+ +	± +	`^`X
A	→	→ Z	→ Z	\
°L	. 929	656	657	658

		/		
Masse observée	341 (M+1)	498 (M+1)	536 (M+1)	611 (M+1)
Masse théorique	340	497	535	610
O	± ↑	0-z/,	± Z = >	**************************************
S.	0 72	Z X) Z) Z
. 8	`o^x	± *	# →	+ +
V			→ 2 <u>u</u> <u>u</u>	→ Z LL
°c	629	099	991	662

Masse observée	429 (M+1)	555 (M+1)	433 (M+1)	
Masse théorique	428	554	432	313
٥	٥×		-0 +	√ 0∕×
3	O X) Z	O N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	
В	کم	Η →	+	Н ∻
A	¥ 4 4	→		→
°c	663	664	999	999

Masse observée		378 (M+1)	483 (M+1)	389 (M+1)
Masse théorique	402	248	482	. 388
ā	\o\x			X
υ	0 70 z /x			O N N
8	+	++	+	++
. A	¥	→ N D	→	→ N D
٥٦	299	999	699	670

				
Masse observée	387 (M+1)	403 (M+1)	389 (M+1)	447 (M+1)
Masse théorique	386	402	388	. 446
٥	x-6	x-0'	X	x-0
U	o x		0 1	0 ×
8	+	н ∻	+ →	+
A	· + 0	→ N	→ N	→ Z
ů	671	672	673	674

Masse observée	401 (M+1)	375 (M+1)	473 (M+1)	397 (M+1)
Masse théorique	400	374	472	396
Q	×	X-0	x d	X
v		Jo Na	o y	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N
8	≯ н	→ H	+	+
∢	A		→ N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	H N
°c	675	676	677	678

	<u></u>			
Masse observée	413 (M+1)	449 (M+1)	423 (M+1)	424 (M+1)
Masse théorique	412	448	422	423
0	*	f d	Fd	, d
v	o X		0 2	Z NO
8	Η →	+ +	+	± +
. V			4	
°_	629	680	681	682

				
Masse observée		441 (M+1)	418 (M+1)	418 (M+1)
Masse théorique	412	440	417	417
Q	x .	X d	*	×°,
v	o Z	Y o z z x	Z O Z X	F F
æ	+ ↑	H →	H≠	н∻
۷	+\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\		+	→ N D
ů	. 683	684	685	989

		·	r	
Masse observée	434 (M+1)			448 (M+1)
Masse théorique	433	399	388	447
O	√	, ,)	\$\frac{1}{2}
S	A F F F	o L	0 1	
8	н∻	Η 수	±+	*
٧		~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~		
°c	687	889	689	069

Masse observée		568 (M+1)	357 (M+1)	359 (M+1)
Masse théorique	385	567	356	358
O	6	* d	<u>م</u>	d >>
S			N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	S
В	++	+ +	H /	± *
A	→		→	→
°c	691	692	693	694

Masse observée	374 (M+1)	352 (M+1)	477 (M+1)	422 (M+1)
Masse théorique	373	351	476	421
٥	x-0	\o_\x	√ d	×
ပ		o x	do z	ZI OZX
8	H ∻	+ 	++	-
٨	→ N D		→	→
°L	969	969	. 269	869

Masse observée	476 (M+1)	388 (M+1)	417 (M+1)	343 (M+1)
Mass	476	386	417	343
Masse théorique	475	387	416	342
٥	o⁄ }	o⁄ **	X O	700
Ü	D HX H	IN NH	o x	0=X
8	± ↑	∓ ↑	+	H →
Y				→ Z
°c	669	700	701	702

Masse observée	385 (M+1)	400 (M+1)	403 (M+1)	318 (M+1)
Masse théorique	384	399	402	317
Q	*	~ ₀ ~	√	*o*
υ	D N N	O N N	NH	
8	+	+ ←	++	H ∤
٧	→			
۴	703	704	705	902

₹		80	U	d	Masse théorique	Masse observée
о- О- О-	·	_6)	**************************************	376	377 (M+1)
N ++		ok	IZ,Z	X	401	. 402 (M+1)
H++	·/×		0-2/	\$4	362	363 (M+1)
D H+		<u></u>		X O	414	

Masse observée	471 (M+1)	412 (M+1)	354 (M+1)	401 (M+1)
Masse théorique	470	411	353	400
O		X	X	*
v	o x	N N N O N		N X
89	+	-	H⊀	+ ←
A	→ D		→	→
°c	711	712	713	714

Masse observée	430 (M+1)	419 (M+1)		384 (M+1)
Masse théorique	428	418	269	383
٥	√	×	ξ×	6 2
၁			z//X	s v
63	Η ∻	+ +	+	H ↑
₹	→ X	¥		
°c	715	716	212	718

vée	_	_		
Masse observée	367 (M+1)	427 (M+1)	·	,
Masse théorique	366	426	416	406
Q	\ \ \	∀	* o	X
υ	No Z	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~		
8	н ∻	н 🛧	+	+
A		, N	→ ~	→ L L L L L L L L L L L L L L L L L L L
°	719	720	721	722

4	6 0	U	a	Masse théorique	Masse observée
# #	± +		*	366	
H ++	¥	 0 X	Xd	356	357 (M+1)
H++		TZ D	_0	441	442 (M+1)
H++			_0,4	475	476 (M+1)

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
Masse observée	476 (M+1)	422 (M+1)	442 (M+1)	456 (M+1)
Masse théorique	475	421	144	455
a		-O*		-04
S				IZ ZI O=
89	#∻	H+	-	∓
А			ţ,	
°=	727	728	729	730

				`
Masse observée	476 (M+1)	433 (M+1)	495 (M+1)	
Masse théorique	475	432	494	430
Ġ	_0	_0^+	*	\ \ \
υ	IZ D	IZ O= T		
80	± ↑	+	. 	¥
Ą		\$\frac{1}{2}\lambda_0	*	
°c	731	732	733	734

۰					
Masse observée	384 (M+1)	402 (M+1)	375 (M+1)		
Masse théorique	383	401	374	451	
O	~o~	-0,+	√o, →	x o'	
3			NI X	0 \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	
8	H 🗲	+	± *	+	
A				×	
u u	735	736	737	738	

[0058] Les modes opératoires présentés ci-dessous illustrent des procédés de préparation de quelques uns de ces composés.

Il est bien entendu que les procédés qui suivent sont directement transposables à la synthèse de l'ensemble des composés de la présente invention.

De plus d'autres voies de synthèse, aisément accessibles à l'homme du métier, peuvent être mises en œuvre pour accéder aux composés de l'invention.

Exemple 1 : Préparation du composé n° 11

Préparation du 3-(méthoxyméthyl)-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle.

Etape 1:

5

10

15

20

25

30

On dissout 50g de 4-méthoxy-3-oxobutanoate de méthyle dans 500 ml de toluène puis on ajoute 77,3 g de N,N-diméthylformamide diméthylacétal et on chauffe à 90° C pendant 5 heures tout en distillant au moyen d'un Dean-Stark le méthanol qui se forme. On évapore ensuite le milieu réactionnel sous vide et on utilise le 3-(diméthylamino)-2(2-méthoxyacétyl)-2-propénoate de méthyle brut obtenu tel quel par la suite.

Etape 2:

On dissout 40 g de 3-(diméthylamino)-2(2-méthoxyacétyl)-2-propénoate de méthyle dans 100 ml d'acide acétique et on additionne doucement 9,6 ml d'hydrazine. On chauffe ensuite pendant 3 heures à 90°C. On laisse revenir à température ambiante, ajoute 11 d'eau et on neutralise l'acide acétique en versant doucement du bicarbonate de potassium jusqu'à la fin du dégagement gazeux. On extrait ensuite avec de l'acétate d'éthyle, lave la phase organique avec de l'eau. On la sèche ensuite sur du sulfate de magnésium et l'évapore pour obtenir 28,7g de 5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle sous la forme d'un solide marron que l'on utilise tel quel par la suite.

Etape 3:

On dissout 5,7 g de 5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle dans 60ml de diméthylformamide et l'on ajoute 17 ml d'une solution 2M de 1-*ter* butyl-2,2,4,4,4-pentakis-(diméthylamino)-2λ⁵,4λ⁵-caténadi(phosphazène) dans le tétrahydrofurane. On agite pendant 10 minutes la solution puis on ajoute 7,74g de 4-chloro-8-trifluorométhylquinoléine et on chauffe pendant 4 heures à 70°C. On laisse ensuite revenir le mélange réactionnel à température ambiante, extrait avec de l'acétate d'éthyle, lave la phase organique avec une solution saturée de chlorure de lithium puis avec de l'eau. On sèche la phase organique sur du sulfate de magnésium, l'évapore et le produit brut obtenu est purifié par chromatographie flash avec

successivement 15 puis 30 puis 40% d'acétate d'éthyle dans l'heptane pour obtenir 8g d'un solide beige. Ce produit peut-être recristallisé dans du diisopropyléther pour obtenir du 3-(méthoxyméthyl)-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle sous la forme d'un solide blanc.

5 F = 138°C (on désigne par cette expression le point de fusion)

Exemple 2: Préparation du composé n° 6

Préparation de 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle

On dissout 15 g de 3-(diméthylamino)-2(2-méthoxyacétyl)-2-propénoate de méthyle dans 100 ml d'acide acétique et on ajoute 14,4g de 7-chloro-4-hydrazinoquinoléine et on chauffe à 90°C. Au bout d'une heure on laisse revenir à température ambiante et on ajoute 100 ml supplémentaire d'acide acétique. On chauffe encore pendant 3 heures à 90°C puis on laisse revenir à température ambiante, verse sur 11 d'eau puis filtre le précipité marron qui se forme. On ajoute de l'heptane sur le précipité, évapore les solvants et l'on obtient 15,7 g d'un solide beige.

F = 123°C.

Exemple 3: Préparation du composé n° 61

20 Préparation de 1-(7-chloro-4-quinolyl)-N,N-diéthyl-5-(méthoxyméthyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide

À une suspension de 6,6ml de N,N-diéthylamine dans 70 ml de 1,2-dichloroéthane, on ajoute doucement 425 ml d'une solution 2M de triméthylaluminium dans l'hexane à 0°C puis on agite à température ambiante pendant 20 minutes. On ajoute ensuite 7g de 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1H-pyrazole-4-carboxylate de méthyle et on chauffe le mélange réactionnel à 75°C pendant 20 heures. On refroidit le mélange à 0°C et hydrolyse doucement avec une solution d'acide chlorhydrique 1 molaire jusqu'à la fin du dégagement gazeux et l'on extrait au dichlorométhane. Après séchage et évaporation de la phase organique on obtient 6,84g d'une huile brune qui est purifiée par chromatographie flash avec un éluant 70/30 acétate d'éthyle/heptane puis 100% acétate d'éthyle pour obtenir 3,1g d'un solide brun. F = 114°C.

Exemples d'activités biologiques des composés de l'invention

Exemple A: Test in vivo sur Septoria nodorum (septoriose du blé):

25

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau.
- agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 5 ml/mg de matière active,
 - argile: support inerte qsp 100%.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

Des plants de blé (variété Scipion) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont traités au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins, sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, les plants sont contaminés par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores (500 000 spores par cm³) de Septoria nodorum. Les spores sont récoltées sur une culture âgée de sept jours.

Les plants de blé contaminés sont mis en incubation pendant 72 heures à 18°C environ, en atmosphère humide, puis pendant 14 jours à 90 % d'humidité relative.

La notation est effectuée 15 à 20 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe, à la dose de 500 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 11, 135, 136, 287, et 387.

25

Exemple B: Test in vivo sur Erisyphe graminis f. sp. tritici (oïdium du blé):

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- 30 eau
 - agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 5 ml/mg de matière active
 - argile: support inerte qsp 100%.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

Des plants de blé (variété Audace) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont traités au stade 1 feuille (10 cm de

hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, les plants sont contaminés par saupoudrage avec des spores d'Erisyphe graminis f. sp. tritici, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

La notation est effectuée 7 à 14 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 500 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 6, 11, 61, 67, 136, 163, 170, 215, 217 et 430.

Exemple C: Test in vivo sur Erisyphe graminis f. sp. hordei (oïdium de l'orge):

- Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :
 - eau

25

30

35

- agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 5 ml/mg de matière active
- argile: support inerte qsp 100%.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

Des plants d'orge (variété Express) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont traités au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, les plants sont contaminés par saupoudrage avec des spores d'*Erisyphe graminis* f. sp. *hordei*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades

La notation est effectuée 7 à 14 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 500 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 11, 41, 61, 67, 91, 119, 163, 170, 215, 217, 306, 310 et 430.

Exemple D: Test in vivo sur Puccinia recondita (rouille brune du blé):

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau
- agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 5 ml/mg de matière active
 - argile: support inerte qsp 100%.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

Des plants de blé (variété Scipion) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont traités au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, les plants sont contaminés par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores (100 000 spores par cm³) de *Puccinia recondita*. Les spores sont récoltées sur des plants malades.

Les plants de blé contaminés sont mis en incubation pendant 24 heures à 18°C environ, en atmosphère humide, puis pendant 7 à 14 jours à 60 % d'humidité relative.

La notation est effectuée 8 à 15 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 500 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 11, 88, 119, 136 et 155.

25

Exemple E: Test in vivo sur Pyrenophora teres (helminthosporiose de l'orge):

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- 30 eau
 - agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 5 ml/mg de matière active
 - argile: support inerte qsp 100%.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

Des plants d'orge (variété Express) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont traités au stade 1 feuille (10 cm de

hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, les plants sont contaminés par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores (10 000 spores par cm³) de *Pyrenophora teres*. Les spores sont récoltées sur une culture âgée de 10 jours.

Les plants d'orge contaminés sont mis en incubation pendant 24 heures à 18°C environ, en atmosphère humide, puis pendant 7 à 14 jours à 80 % d'humidité relative. La notation est effectuée 8 à 15 jours après la contamination, en comparaison avec

10 les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 500 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 11, 41, 61, 119, 136, 155, 163, 170 et 430.

15 Exemple F: Test curatif in vivo sur Erisyphe graminis f. sp. tritici (oïdium du blé):

Des plants de blé (variété Audace) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont contaminés au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par saupoudrage avec des spores d'*Erisyphe graminis* f. sp. *tritici*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau

20

25

30

- agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 5 ml/mg de matière active
- argile : support inerte qsp 100%.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

Les plants de blé (variété Audace) contaminés, sont traités 48, 72 et 96 heures après contamination par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

La notation est effectuée 7 à 14 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 500 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec le composé décrit dans l'exemple 67.

Exemple G: Test in vivo sur Erisyphe graminis f. sp. tritici (oïdium du blé):

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- 5 eau
 - mélange spécifique à base de Soprophor BS4, de cyclohexanone, de N-methyl pyrolidone et de N-octyl pyrolidone à raison de 100 μl pour 10 mg de matière active. Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.
- Des plants de blé (variété Audace) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont traités au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

 Des plants, utilisés comme térnoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.
- Après 24 heures, les plants sont contaminés par saupoudrage avec des spores de Erysiphe graminis f. sp. tritici, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.
 - La notation est effectuée 7 à 14 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.
- Dans ces conditions, on observe à la dose de 250 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 31, 34, 41, 43, 53, 78, 93, 94, 101, 738.

Exemple H: Test in vivo sur Erysiphe graminis s f. sp. hordei (oïdium de l'orge):

25

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau
- mélange spécifique à base de Soprophor BS4, de cyclohexanone, de N-methyl
 pyrolidone et de N-octyl pyrolidone à raison de 100 μl pour 10 mg de matière active.
 Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

Des plants d'orge (variété Express) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont traités au stade 1 feuille (10 cm de

- hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.
 - Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.
 - Après 24 heures, les plants sont contaminés par saupoudrage avec des spores de

Erysiphe graminis f. sp. hordei, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

La notation est effectuée 7 à 14 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 250 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 31, 34, 41, 43, 53, 78, 93, 94, 101, 738.

Exemple I: Test curatif in vivo sur Erysiphe graminis f. sp. tritici (oïdium du blé):

10

Des plants de blé (variété Audace) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont contaminés au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par saupoudrage avec des spores de *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

- Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :
 - eau
 - mélange spécifique à base de Soprophor BS4, de cyclohexanone, de N-methyl pyrolidone et de N-octyl pyrolidone à raison de 100 μl pour 10 mg de matière active.
- Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

Les plants de blé (variété Audace) contaminés, sont traités 48 heures après contamination par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

La notation est effectuée 7 à 14 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 250 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec le composé décrit dans les exemples 31, 34, 67.

30

25

Exemple J: Test in vivo sur Uncinula necator (oïdium de la vigne):

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

35 - eau

- mélange spécifique à base de Soprophor BS4, de cyclohexanone, de N-methyl pyrolidone et de N-octyl pyrolidone à raison de 100 µl pour 10 mg de matière active. Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la

concentration désirée en matière active.

Des plants de vigne (variété Chardonnay) en godets sont traités au stade 5-6 feuilles (6 semaines après bouturage) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite cidessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, les plants sont contaminés par saupoudrage avec des spores de *Uncinula necator*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

La notation est effectuée 30 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 250 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples les exemples 31, 34, 43, 67.

Exemple K: Test in vivo sur Sphaerotheca fuliginea (oïdium des cucurbitacées):

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau

10

25

- mélange spécifique à base de Soprophor BS4, de cyclohexanone, de N-methyl pyrolidone et de N-octyl pyrolidone à raison de 100 μl pour 10 mg de matière active. Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.
 - Des concombres (variété Marketer) en godets sont traités au stade 2 feuilles étalées par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.
 - Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.
 - Après 24 heures, les plants sont contaminés par saupoudrage avec des spores Sphaerotheca fuliginea, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.
- La notation est effectuée 3 semaines après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.
 - Dans ces conditions, on observe à la dose de 250 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 31, 34, 41, 67.
- 35 Exemple L: Test in vivo sur Venturia inaequalis (tavelure du pommier):

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est

obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau

- mélange spécifique à base de Soprophor BS4, de cyclohexanone, de N-methyl pyrolidone et de N-octyl pyrolidone à raison de 100 µl pour 10 mg de matière active.
- 5 Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.
 - Des pommiers (variété Golden) en godets sont traités au stade 5 -6 feuilles (4 à 6 semaines après le semis) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus. Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.
 - Après 24 heures, les plants sont contaminés par une solution aqueuse de *Venturia* inaequalis (suspension à 150 000 spores/ml).
 - La notation est effectuée 15 à 20 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.
- Dans ces conditions, on observe à la dose de 250 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 31, 34 et 67.

REVENDICATIONS

5 1. Composés de formule générale (1):

dans laquelle:

R₁ et R₂ sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alkoxysulfonyle, alkényle, 10 alkynyle, alkényloxy, alkynyloxy, alkénylthio, alkynylthio, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkénylcarbonyloxy, alkynylcarbonyloxy, alkoxycarbonyle, alkoxyalkylcarbonyle, alkényloxycarbonyle, alkynyloxycarbonyle, cycloalkyl-carbonyle, 15 hétérocyclylcarbonyl, cycloalkyl-oxycarbonyle, cycloalkylalkyloxycarbonyle, hétérocyclyl-oxycarbonyle, hétérocyclylalkoxycarbonyle, thioalkylthiocarbonyle, alkoxythiocarbonyle, thioalkyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, le radical hydroxy, le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le 20 radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical NR₄R₅, $C(=O)NR_4R_5$, $C(=S)NR_4R_5$, un radical $C(=NR_4)R_5$, un atome d'halogène, le radical sulfonyle, le radical sulfinyle, le radical sulfanyle, le radical phosphoryle et le radical phosphone.

25

30

ou bien

 R_1 et R_2 peuvent former ensemble un cycle de 4 à 7 atomes, contenant 2 à 3 atomes d'oxygène et/ou d'azote, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy, amino et NR_4R_5 ;

• R₃ est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alkoxysulfonyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyloxy, alkénylthio, alkynylthio, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyl, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkynylcarbonyloxy, alkoxycarbonyle, alkényloxycarbonyle, alkynyloxycarbonyle, cycloalkyloxycarbonyle, eycloalkylalkyloxycarbonyle, hétérocyclyl-oxycarbonyle, hétérocyclylalkoxy-carbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, le radical hydroxy, le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical NR₄R₅, C(=O)NR₄R₅, C(=S)NR₄R₅ et un radical C(=NR₄)R₅,

15

10

5

R₄ et R₅, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alkoxysulfonyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkénylthio, alkynylthio, cyanoalkyle, alkoxyalkyle, alkoxycarbonylalkyle, cycloalkyle,
 hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkoxycarbonyle, alkényloxycarbonyle, alkynyloxycarbonyle, cycloalkyloxycarbonyle, cycloalkylalkyloxycarbonyle, hétérocyclyloxycarbonyle, hétérocyclylalkoxycarbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, arylalkyle, le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical OR₆, amino, alkylamino, dialkylamino, aminoalkyle, alkylaminoalkyle et dialkylaminoalkyle,

30

35

ou bien

hydrazino,

 R_4 et R5 peuvent former ensemble un cycle de 4 à 7 atomes, contenant 2 à 3 atomes d'oxygène et/ou d'azote, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy, amino et NR_2R_8 ;

• R₆ représente l'hydrogène, un radical alkyle, aryle, hétéroaryle, arylalkyle,

10

15

20

35

hétértoarylalkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclyle, hétérocyclyalkyle et alkoxycarbonylalkyle,

R, et R₈, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alkoxysulfonyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkýnyloxy, alkénylthio, alkynylthio, cyanoalkyle, alkoxyalkyle, alkoxycarbonylalkyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkoxycarbonyle, alkényloxycarbonyle, alkynyloxycarbonyle, cycloalkyloxycarbonyle, cycloalkylalkyloxycarbonyle, hétérocyclyloxycarbonyle, hétérocyclylalkoxycarbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, arylalkyle, hétéroarylalkyle. le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical OR6, amino, alkylamino, dialkylamino. aminoalkyle, alkylaminoalkyle et dialkylaminoalkyle, hydrazino,

ou bien,

R, et R₈ peuvent former ensemble un cycle de 4 à 7 atomes, contenant 2 à 3 atomes d'oxygène et/ou d'azote, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy et amino;

les radicaux Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène; le radical hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano ou pentafluorosulfonyle, un radical alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyle, haloalkylsulfonyle, alkoxysulfonyle,

un groupe cycloalkyle, halocycloalkyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkénylthio, alkynylthio,

un radical aryle ou hétéroaryle éventuellement substitué, un radical amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle, le radical carboxy, le radical carbamoyle, un radical N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, alkoxycarbonyle et un radical alkylcarbonyle,

ou bien

deux radicaux adjacents choisis parmi Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ pouvant également former, ensemble et avec les deux atomes de carbone qui les portent, un cycle aromatique à 6 chaînons, ou deux radicaux adjacents choisis parmi Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ pouvant également former ensemble un radical divalent méthylène-di-oxy;

10

15

20

5

- l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, mercapto, NR₄R₅, cyano, nitro, alkyle, alkoxyalkyle, aryle, hétéroaryle, halogène, alkoxy, alkylthio, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkénylcarbonyle, alkénylcarbonyloxy, arylcarbonyloxy, alkynylcarbonyle, alkynylcarbonyloxy, arylcarbonyl, arylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonyl, hétéroarylcarbonyloxy, aryloxy, arylthio, hétéroaryloxy, hétéroarylthio, halogénoalkoxy, perhalogénoalkoxy, cyanoalkylcarbonyloxy, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyle, cycloalkylcarbonyloxy, hétérocyclylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyloxy, aryloxyalkylcarbonyloxy, alkylcarbonylakylcarbonyloxy, alkoxycarbonyl-alkylcarbonyloxy, arylcarbonyloxy, arylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonyl-carbonyloxy, alkoxyalkylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonyl-carbonyloxy, alkoxyalkylcarbonyloxy, et alkylthioalkylcarbonyloxy,
- 25

30

35

• I'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, mercapto, oxo, cyano, nitro, cyanato, thiocyanato, formyle, propylène-diyle, amino, alkylamino, dialkylamino, pentafluorosulfonyle, aryle, hétéroaryle, halogène, alkyle, haloalkyle, perhaloalkyle, alkényle, alkynyle, alkoxy, alkylthio, haloalkoxy, perhaloalkoxy, alkoxyalkyle, alkylcarbonyle, alkoxycarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkynylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkynylcarbonyle, alkynylcarbonyloxy, arylcarbonyle, alkénylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonyle, hétéroarylcarbonyloxy, aryloxy, arylthio, hétéroaryloxy, hétéroarylthio, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyle et hétérocyclylcarbonyle,

30

35

leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles formes tautomères,

ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques des composés de formule (I) tels qu'ils viennent d'être définis,

- à l'exception des composés suivants :
- le trans-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinyl)-5-(4-fluorophenyl)-3-(1-methylethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]ethyl]tetrahydro-4-hydroxy-2*H*-pyran-2-one;
- le trans-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinyl)-5-(4-fluorophenyl)-3-(1-methylethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]ethenyl]tetrahydro-4-hydroxy-2*H*-pyran-2-one;
- le 3-methyl-1-(4-methylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole;
 - le 3-trifluoromethyl-1-(4-methylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole;
 - le 3-phenyl-1-(4-methylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole;
 - le 3-(2-thienyl)-1-(4-methylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole;
 - les 1-(methyl-quinolin-4-yl)-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles;
- les 1-(trifluoromethyl-quinolin-4-yl)-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles;
 - les 1-(phenyl-quinolin-4-yl)-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles;
 - les 1-[(2-thienyl)-quinolin-4-yl]-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles;
 - l'endo-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-methyl-N-(9-azabicyclo[3,3,1]non-3-yl)-1*H*-pyrazole-3-carboxamide;
- le 5-amino-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carbonitrile;
 - le 4-acetyl-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-methyl-1*H*-pyrazole;
 - l'acide 5-methyl-1-(4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylique;
 - l'acide 5-cyclopropyl-1-(4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylique.
- 25 2. Composés selon la revendication 1 présentant l'une et/ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :
 - R₁ et R₂ sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, alkoxyalkyle, alkylthioalkylke, hydroxyalkyle, aminoalkoxyalkyle, N-alkylaminoalkoxyalkyle, N-alkylaminoalkyl-thioalkyle, N,N-dialkylaminoalkylthioalkyle, alkényle, cycloalkyle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyl, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxyalkyle, alkénylcarbonyloxyalkyle, alkynylcarbonyloxyalkyle, alkoxycarbonyle, cycloalkylalkoxycarbonyle,

un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, arylcarbonyl-

oxyalkyle, hétéroarylcarbonyloxyalkyle, le radical hydroxy, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, un radical NR₄R₅, CH₂NR₄R₅, C(=O)NR₄R₅, et un radical C(=NR₄)R₅,

R₃ est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle, alkylthio, alkényle, alkynyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkoxycarbonyle, le radical hydroxy, le radical mercapto, le radical carboxy, et un radical NR₄R₅,

10

- R₄ et R₅, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle, alkylthio, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyloxy, cyanoalkyle, alkoxyalkyle, alkoxycarbonylalkyle, cycloalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkoxycarbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, le radical mercapto, le radical cyano, un radical OR₆, amino, alkylamino, dialkylamino, aminoalkyle, alkylaminoalkyle, et dialkylaminoalkyle,
- R₆ représente l'hydrogène, un radical alkyle, aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclyle, hétérocyclyalkyle, et alkoxycarbonylalkyle,
- les radicaux Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, le radical hydroxy, mercapto, nitro, cyano ou pentafluorosulfonyle, un radical alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, un radical alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyloxy, alkénylthio, alkynylthio, un radical amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, le radical carboxy, alkoxycarbonyle et un radical alkylcarbonyle,
- ou bien

 deux radicaux adjacents choisis parmi Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ pouvant

 également former, ensemble et avec les deux atomes de carbone qui les

10

15

20

25

35

portent, un cycle aromatique à 6 chaînons,

- l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, mercapto, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, cyano, nitro, aryle, hétéroaryle, halogène, alkoxy, alkylthio, aryloxy, arylthio, hétéroaryloxy, hétéroarylthio, halogénoalkoxy, perhalogénoalkoxy, cyanoalkylcarbonyloxy, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyle, cycloalkylcarbonyloxy, hétérocyclylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyloxy, aryloxyalkylcarbonyloxy, alkylcarbonylalkylcarbonyloxy, alkoxyalkylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonyloxy, alkoxyalkoxyalkylcarbonyloxy et alkylthioalkylcarbonyloxy,
 - l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi oxo, cyano, nitro, formyle, propylène-diyle, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, aryle, hétéroaryle, halogène, alkyle, haloalkyle, perhaloalkyle, alkoxy, alkylthio, haloalkoxy, perhaloalkoxy, alkoxyalkyle, alkylcarbonyle, alkoxycarbonyle, aryloxy, cycloalkyle et hétérocyclyle,
- leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles formes tautomères,

ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques de ces composés.

- 3. Composés selon l'une des revendications précédentes, présentant l'une et/ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :
 - R₁ et R₂ sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, alkoxyalkyle, alkylthioalkylke, hydroxyalkyle, aminoalkoxyalkyle, N-alkylaminoalkoxyalkyle, N,N-dialkylaminoalkoxyalkyle, aminoalkylthioalkyle, thioalkyle, N-alkylaminoalkyl-thioalkyle, N,N-dialkylaminoalkylthioalkyle, alkényle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyl, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy,

10

20

25

30

35

alkylcarbonyloxyalkyle, alkoxycarbonyle, cycloalkylalkoxycarbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, aryloxyalkyle, hétéroaryloxyalkyle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, le radical carboxy, un radical NR_4R_5 , $CH_2NR_4R_5$, $C(=O)NR_4R_5$, et un radical $C(=NR_4)R_5$,

- R₃ est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle, alkylthio, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkoxycarbonyle, le radical carboxy, et un radical NR₄R₅,
- R₄ et R₅, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle, alkoxyalkyle, alkoxycarbonylalkyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, et un radical OR₆,
 - R₆ représente l'hydrogène, un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétértoarylalkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclyle, et hétérocyclyalkyle,
 - les radicaux Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, le radical hydroxy, un radical alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkoxyalkyle et haloalkoxyalkyle,
 - l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, halogène, alkoxy et halogénoalkoxy,
 - l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi oxo, halogène, alkyle, haloalkyle, perhaloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, perhaloalkoxy, alkoxyalkyle, alkylcarbonyle, alkoxycarbonyle et aryloxy,

15

20

25

30

35

leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles formes tautomères,

ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques de ces composés.

- 4. Composés selon l'une des revendications précédentes, présentant l'une et/ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :
- R₁ et R₂ sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, alkoxyalkyle, hydroxyalkyle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyl, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkylcarbonyloxyalkyle, alkoxycarbonyle, cycloalkylalkoxycarbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, aryloxyalkyle, hétéroaryloxyalkyle, le radical carboxy et un radical C(=O)NR₄R₅,
 - R₃ représente l'hydrogène,
- R₄ et R₅, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy et alkoxycarbonylalkyle,
 - les radicaux Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle et alkoxy,
 - l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, halogène, alkoxy et haloalkoxy,
 - l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi oxo, halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, perhaloalkoxy et alkoxycarbonyle,

leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles

20

30

formes tautomères,

ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques de ces composés.

- 5 Composés selon l'une des revendications précédentes, choisis parmi le ou la :
 - 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle;
 - 3-(méthoxyméthyl)-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle;
 - 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(3-nitrophényl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate méthyle;
 - 1-(7-chloro-4-quinolyl)-*N*,*N*-diéthyl-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxamide;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-*N*-méthoxy-5-(méthoxyméthyl)-*N*-méthyl-1*H*-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(2-méthoxyéthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle;
 - 5-(2-méthoxyéthyl)-1-(7-méthoxy-4-quinolyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle;
 - 1-[2,8-bis(trifluorométhyl)-4-quinolyl-*N*-méthoxy-3-(méthoxyméthyl)-*N*-méthyl-1*H*-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolyl)-3-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
- 1-(6-fluoro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
 - 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de 2-éthoxyéthyle;
 - N-méthoxy-3-(méthoxyméthyl)-N-méthyl-1-[8(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - [1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-yl](1,3-thiazolidin-3-yl)méthanone;
 - 2-[1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]-2-propanol;
- l-(7-chloro-4-quinolyl)-*N*-méthoxy-5-(méthoxyméthyl)-*N*-propyl-1*H*-pyrazole-4-carboxamide;
 - 5-({4-méthoxycarbonyl}-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazol-5-

15

25

- yl}méthoxy)isophtalate de diméthyle;
- l-(7-chloro-4-quinolyl)-*N*-isopropyl-*N*-méthoxy-5-(méthoxyméthyl)--1*H*-pyrazole-4-carboxamide;
- 4-[{[1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-yl]carbonyl}(méthoxy)amino]butanoate de méthyle;
- 5-[(heptanoyloxy)méthyl]-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1H-pyrazole-4-carboxylate de méthyle;
- la 7-chloro-4-{5-méthoxyméthyl}-4-[5-trifluorométhyl}-1,2,4-oxadiazol-3-yl]-1*H*-pyrazol-1-yl}quinoléine;
- methyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-{[(1;1-dimethylethyl)sulfanyl]methyl} 1H-pyrazole-4-carboxylate;
 - l-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbaldehyde;
 - [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(1-phenylethenyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;
 - 1-{3-[(methyloxy)methyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone;
 - methyl 3-[(methyloxy)methyl]-5-(methylsulfanyl)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxylate;
- methyl 5-chloro-3-[(methyloxy)methyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxylate;
 - (1E)-1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone oxime;
 - 1-(2;7-dimethyl-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - N-methyl-1-[2-methyl-8-(1-methylethyl)-4-quinolinyl]-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-[2-methyl-7-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(2;5;7-trimethyl-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-2;8-dimethyl-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(6;8-dichloro-2-methyl-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(8-methyl-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide;

20

- 1-(2;8-dimethyl-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-[2-methyl-8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- 1-(6-chloro-2;8-dimethyl-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(2-methyl-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - N-methyl-1-[2-methyl-8-(methyloxy)-4-quinolinyl]-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(2;6;8-trimethyl-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-[5-chloro-2-methyl-8-(methyloxy)-4-quinolinyl]-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- 1-(5;7-dichloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 5-(hydroxymethyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(6-chloro-2;8-dimethyl-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[2-(methyloxy)ethyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - N-methyl-N-(methyloxy)-5-[2-(methyloxy)ethyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - N-methyl-N-(methyloxy)-5-[2-(methyloxy)ethyl]-1-[7-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- N;5-dimethyl-N-(methyloxy)-1-[2-methyl-8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbaldehyde O-methyloxime;
 - 5-(bromomethyl)-1-(5;7-dichloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-3-(dibromomethyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanol;
- (1E)-1-{3-[(methyloxy)methyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone O-(cyclopropylmethyl)oxime;
 - N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1-[7-(trifluoromethyl)-4-

15

25

- quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1-[2-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-3[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- methyl 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-4;5-dihydro-5-isoxazolecarboxylate;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(cyclopropylcarbonyl)-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- ethyl 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-oxopropanoate;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyldisulfanyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(ethyldisulfanyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-[(1-methylethyl)disulfanyl]-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - ethyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbimidothioate;
- (1E)-1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-1-propanone O-methyloxime;
 - (3E)-4-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-buten-2-one;
 - ethyl (2Z;4E)-5-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-hydroxy-2;4-pentadienoate;
 - 2-propenyl (2E)-3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-2-propenoate;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(ethyloxy)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- 4-(3-[(methyloxy)methyl]-4-{5-[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-1H-pyrazol-1-yl)-8-(trifluoromethyl)quinoline;
 - 7-chloro-4-{4-[(ethyloxy)methyl]-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}quinoline;
 - (Z)-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}[(methyloxy)imino]methyl methanesulfonate;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-(methylsulfanyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide;

20

- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(ethylsulfanyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- {1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}acetonitrile;
- 3-(hydroxymethyl)-N; N-dimethyl-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - {1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-[3-(4-fluorophenyl)-1;2;4-oxadiazol-5-yl]-1H-pyrazol-5-yl}methyl methyl ether;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(methyloxy)-N;5-bis[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(3-phenyl-1;2;4-oxadiazol-5-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;
 - 2-oxiranylmethyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboximidoate;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-[(cyclopropylmethyl)oxy]-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboximidamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboximidoyl chloride;
 - 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-N; N-dimethyl-4; 5-dihydro-5-isoxazolecarboxamide;
 - (1Z)-1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone O-(2-methylpropanoyl)oxime;
 - (1E)-1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone O-(cyclopropylcarbonyl)oxime;
- 1-(8-fluoro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1-(7-methyl-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-({[2-(methyloxy)-5-nitrophenyl]oxy}methyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 5-{[(2-bromo-3-pyridinyl)oxy]methyl}-N-methyl-N-(methyloxy)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide:
 - 5-{[(4'-bromo[1;1'-biphenyl]-4-yl)oxy]methyl}-N-methyl-N-(methyloxy)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- 5-chloro-N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - methyl {[({1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-

25

- yl}carbonyl)(methyl)amino]oxy}(oxo)acetate;
- 1-{1-(7-fluoro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-1-propanone;
- (1E)-1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone O-[2-(methyloxy)acetyl]oxime;
- 4-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}benzaldehyde;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-({[2-(ethylsulfanyl)phenyl]oxy}methyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-(propyloxy)lH-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-(2-propenyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-[(1-methylpropyl)oxy]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-[(1-methylethyl)oxy]-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - methyl 4-{[({1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}carbonyl)(methyl)amino]oxy}butanoate;
- N-(3-butenyloxy)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(ethyloxy)methyl]-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 4-{4-{4;5-bis[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}-7-bromoquinoline;
 - (3-{1-(6-fluoro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl acetate;
 - 4-{4-{4;5-bis[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}-6-fluoroquinoline;
- o 7-ethyl-4-(5-[(methyloxy)methyl]-4-{5-[(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-1H-pyrazol-1-yl)quinoline;
 - 4-{4-{4;5-bis[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}-7-ethylquinoline;
 - 3-{[(3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl]oxy)propanenitrile;
 - methyl 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-4-methyl-5-isoxazolecarboxylate;

20

- 1;1-dimethylethyl 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolecarboxylate;
- 3-{[(3-{1-(7-ethyl-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl]oxy}propanenitrile;
- {1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-[2-(trifluoromethyl)phenyl]-1H-pyrazol-5-yl}methyl methyl ether;
 - 7-chloro-4-(5-[(methyloxy)methyl]-4-{4-[(trifluoromethyl)oxy]phenyl}-1H-pyrazol-1-yl)quinoline;
 - methyl 5-[(methyloxy)methyl]-1-(6;7;8-trichloro-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carboxylate;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-{[(1-methylethyl)oxy]methyl}-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - methyl 3-[(methyloxy)methyl]-5-(2-thienyl)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxylate;
- 7-chloro-4-(5-[(methyloxy)methyl]-4-{3-[(methyloxy)methyl]-1;2;4-oxadiazol-5-yl}-1H-pyrazol-1-yl)quinoline;
 - [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(1;3-thiazol-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;
 - [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(4;5-dihydro-1;3-thiazol-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;
 - 1;1-dimethylethyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxylate;
 - 1-(7-cyano-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- [4-[5-(bromomethyl)-3-isoxazolyl]-1-(7-bromo-4-quinolinyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N'-phenyl-1H-pyrazole-4-carbohydrazide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(2;5-dichlorophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(1;1-dimethylethyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide;
 - (1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-{[methyl(methyloxy)amino]carbonyl}-1H-pyrazol-5-yl)methyl 2-methylpropanoate;
- N-ethyl-1-(6-fluoro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(cyclopropylmethyl)-N-methyl-5-

15

25

- [(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-4;6-dimethyl-4H-1;2;4-oxadiazin-5(6H)-one;
- N-(4-chloro-2-butynyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- methyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxylate;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-(ethylsulfanyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
- l-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-N-(4-morpholinyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-(methylsulfanyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide;
 - (1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-{[methyl(methyloxy)amino]carbonyl}-1H-pyrazol-5-yl)methyl cyclopropanecarboxylate;
 - (1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-{[methyl(methyloxy)amino]ĉarbonyl}-1H-pyrazol-5-yl)methyl 2-thienylacetate;
 - 7-chloro-4-(5-[(methyloxy)methyl]-4-{1-[3-(methyloxy)propyl]-1H-imidazol-5-yl}-1H-pyrazol-1-yl)quinoline;
- [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(1-methyl-1H-imidazol-5-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;
 - {1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}[(trimethylsilyl)oxy]acetonitrile;
 - [1-(7-bromo-4-quinolinyl)-4-(1-piperidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;
 - methyl {4-(1-piperidinylcarbonyl)-1-[7-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazol-5-yl}methyl ether;
 - 5-amino-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carbonitrile;
 - 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-2-thiophenecarbaldehyde;
 - [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(5-ethenyl-1;3-oxazol-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;
 - 1-(2-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-1;3-oxazol-5-yl)ethyl acetate;
- [1-(7-bromo-4-quinolinyl)-4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl ether;
 - {4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1-[7-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-

15

25

35

- pyrazol-5-yl}methyl methyl ether;
- [1-(7-ethyl-4-quinolinyl)-4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;
- [1-(6-fluoro-4-quinolinyl)-4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;
- N'-(2-chlorophenyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(2;4-dichlorophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(2;6-dichlorophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide;
 - l-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-N'-(3-methylphenyl)-1H-pyrazole-4-carbohydrazide;
 - N'-(3-chlorophenyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide;
 - N'-(3-chloro-4-methylphenyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide;
 - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(3;4-dichlorophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(4-cyanophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide;
 - (3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl phenyl sulfone;
 - (3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl ethyl sulfoxide;
 - [4-(4-chlorophenyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether;
 - l-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-phenyl-2-propyn-1-one;
- N-({1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}methyl)-3-(methyloxy)-1-propanamine,

ainsi que leurs éventuelles formes tautomères, leurs sels, N-oxydes et complexes métalliques et métalloïdiques.

6. Composés selon l'une quelconques des revendications 1 à 4 de formule générale (IV):

cas particulier des composés de formule (I) pour lesquels R_3 représente l'hydrogène et R_1 et R_2 sont respectivement en position 4 et 5 du noyau pyrazole, R_2 , Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 et Y_6 étant tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 4,

et R₁ représente un groupe carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, N-alkyl,N-alkoxyalkylcarbamoyle, N-alkoxycarbamoyle, N-alkyl-N-aminoalkylcarbamoyle, N,N-diaminoalkylcarbamoyle, alkoxycarbonyle inférieur; un nitrile, ou un groupe acyle inférieur.

10

20

5

7. Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par la réaction :

formules (I), (II) et (III), dans lesquelles X représente un halogène et R₁, R₂, R₃, Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅ et Y₆ sont tels que définis dans la revendication 1,

la réaction étant effectuée en présence d'une base organique ou inorganique, en l'absence ou en présence d'un solvant, à une température comprise entre -80°C et 180°C ou au point d'ébullition du solvant utilisé.

8. Procédé de préparation des composés selon la revendication 6, caractérisé par la réaction :

$$\begin{array}{c} O \\ R_{2} \\ \hline \\ (V) \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R_{1} \\ R_{2} \\ \hline \\ (VI) \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R_{1} \\ R_{2} \\ \hline \\ (VI) \end{array}$$

$$\begin{array}{c} A_{1} \\ A_{2} \\ \hline \\ (VII) \end{array}$$

$$\begin{array}{c} A_{1} \\ A_{2} \\ \hline \\ A_{3} \\ \hline \\ A_{5} \\ \hline \\ (IV) \end{array}$$

$$\begin{array}{c} A_{1} \\ A_{2} \\ \hline \\ A_{5} \\ \hline \\ (IV) \end{array}$$

$$\begin{array}{c} A_{1} \\ A_{2} \\ \hline \\ A_{5} \\ \hline \\ (IV) \end{array}$$

où X' représente un atome d'halogène, N,N-dialkylamino ou alkoxy, R_1 , R_2 et Y_1 à Y_6 étant tels que définis pour les composés de formule (IV) ci-dessus.

- 9. Compositions fongicides comprenant comme matière active une quantité efficace d'au moins un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 ou un de ses sels acceptables en agriculture ou un complexe métallique ou métalloïdique de ce composé également acceptable en agriculture.
- 10 10. Compositions fongicides selon la revendication 9 comprenant, outre la matière active selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 ou un de ses sels acceptables en agriculture ou un complexe métallique ou métalloïdique de ce composé également acceptable en agriculture, un support solide ou liquide, acceptable en agriculture et/ou un agent tensioactif également acceptable en agriculture.
 - 11. Compositions fongicides selon l'une des revendications 9 ou 10 comprenant de 0,05 à 95 % en poids de matière active.
- 20 12. Procédé de lutte à titre préventif ou curatif contre les champignons phytopathogènes des cultures, caractérisé en ce que les feuilles, les troncs des végétaux ou les sols où poussent ou sont susceptibles de pousser ces végétaux sont traités par application, pulvérisation ou injection d'une quantité agronomiquement efficace et non phytotoxique

d'au moins un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 ou un de ses sels acceptables en agriculture ou un complexe métallique ou métalloïdique de ce composé également acceptable en agriculture ou d'une composition fongicide comprenant une matière active selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et/ou

d'au moins un des composés suivants :

- le *trans*-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinyl)-5-(4-fluorophenyl)-3-(1-methylethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]ethyl]tetrahydro-4-hydroxy-2*H*-pyran-2-one;
- le *trans*-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinyl)-5-(4-fluorophenyl)-3-(1-methylethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]ethenyl]tetrahydro-4-hydroxy-2*H*-pyran-2-one;
- le 3-methyl-1-(4-methylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole;
- le 3-trifluoromethyl-1-(4-methylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole;
- le 3-phenyl-1-(4-methylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole;
- le 3-(2-thienyl)-1-(4-methylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole;
- les 1-(methyl-quinolin-4-yl)-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles;
 - les 1-(trifluoromethyl-quinolin-4-yl)-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles;
 - les 1-(phenyl-quinolin-4-yl)-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles;
 - les 1-[(2-thienyl)-quinolin-4-yl]-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles;
 - l'endo-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-methyl-N-(9-azabicyclo[3,3,1]non-3-yl)-1*H*-pyrazole-3-carboxamide;
 - le 5-amino-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carbonitrile;
 - le 4-acetyl-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-methyl-1*H*-pyrazole :
 - l'acide 5-methyl-1-(4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylique;
 - l'acide 5-cyclopropyl-1-(4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylique.

20

15

5

- 13. Procédé de traitement à titre préventif ou curatif des produits de multiplication des végétaux, ainsi que des végétaux en résultant, contre les maladies fongiques, caractérisé en ce que l'on recouvre lesdits produits d'une quantité efficace et non phytotoxique
- de composé ou de composition selon l'une des revendications précédentes et/ou

d'au moins un des composés suivants :

- le *trans*-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinyl)-5-(4-fluorophenyl)-3-(1-methylethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]ethyl]tetrahydro-4-hydroxy-2*H*-pyran-2-one;
- le *trans*-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinyl)-5-(4-fluorophenyl)-3-(1-methylethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]ethenyl]tetrahydro-4-hydroxy-2*H*-pyran-2-one;
 - le 3-methyl-1-(4-methylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole:
 - le 3-trifluoromethyl-1-(4-methylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole;
 - le 3-phenyl-1-(4-methylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole;
- le 3-(2-thienyl)-1-(4-methylquinolin-2-yl)-5-trifluoromethylpyrazole;
 - les 1-(methyl-quinolin-4-yl)-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles;
 - les 1-(trifluoromethyl-quinolin-4-yl)-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles;

20

- les 1-(phenyl-quinolin-4-yl)-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles;
- les 1-[(2-thienyl)-quinolin-4-yl]-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles;
- l'endo-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-methyl-N-(9-azabicyclo[3,3,1]non-3-yl)-1*H*-pyrazole-3-carboxamide;
- le 5-amino-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carbonitrile;
- le 4-acetyl-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-methyl-1*H*-pyrazole;
- l'acide 5-methyl-1-(4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylique;
- l'acide 5-cyclopropyl-1-(4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylique.
- 10 14. Procédé selon l'une des revendications 12 ou 13 dans lesquelles on traite les céréales, le riz, les arbres fruitiers, les arbres forestiers, la vigne, les cultures oléagineuses, les cultures maraîchères, les solanées ou la betterave.
- 15. Procédé selon l'une des revendications 12 à 14 dans lesquelles on traite les riz, le blé, l'orge, le seigle, le triticale, les arbres fruitiers, le mais, le coton, le lin, le colza, la vigne, les arbres forestiers, les pois, les pommes de terre ou la betterave.
 - 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15 dans lesquelles on traite le blé ou l'orge.
 - 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16 dans lequel on traite les semences de céréales, de pomme de terre, de coton, de pois, de colza, de maïs, de lin ou encore les semences d'arbres forestiers.
- 25 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 17 caractérisé en ce que les plantes sont des plantes génétiquement modifiées.
 - 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 18 dans lequel la dose de matière active appliquée est comprise entre 10 et 800 g de matière active par hectare, de préférence entre 50 et 300 g de matière active par hectare dans le cas des traitements foliaires.
- 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 18 dans lequel la dose de matière active appliquée est comprise entre 2 et 200 g de matière active par
 100 kg de semence, de préférence entre 3 et 150 g par 100 kg dans le cas des traitements de semences.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna Application No PCT/FR 00/01816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07D401/04 A01N A01N43/56 C07D491/04 C07D417/14 C07D405/14 CO7D401/14 CO7D413/14 C07D409/14 //(C07D491/04,317:00, 221:00) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 CO7D A01N Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, no. 10, χ 1 8 September 1997 (1997-09-08) Columbus, Ohio, US; abstract no. 135765q, "Reactions of SINGH, SHIV P. ET AL.: hydrazinoquinolines with trifluoromethyl-beta-diketones: structural and mechanistic studies." XP002133163 abstract & J. FLUORINE CHEM. vol. 83, no. 1, - 1997 pages 73-79, -& DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'Online! CA 127:135765, XP002133165 composés avec RN 193203-45-1 et - 44-0 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention filing date cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannol be considered to involve an Inventive step when the document is combined with one or more other such docu-*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled . other means in the art. document published prior to the international tiling date but later than the priority date claimed *&* document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 19/12/2000 24 November 2000 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Van Bijlen, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna: I Application No PCT/FR 00/01816

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
4	DE 196 36 509 A (BASF AG) 12 March 1998 (1998-03-12) cited in the application claims	1,9
	EP 0 703 234 A (NIHON BAYER AGROCHEM K.K.) 27 March 1996 (1996-03-27) cited in the application page 17, line 20 - line 24; claim 1	1,9
,	•	
		·
,		. ,
		,
	5	
		·

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intermation on patent family members

Interna | Application No PCT/FR 00/01816

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19636509	Α.	12-03-1998	NONE		- <u>-</u> -
EP 703234	Α	27-03-1996	JP US	8143407 A 5622914 A	04-06-1996 22-04-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deman ternationale No PCT/FR 00/01816

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C07D401/04 A01N43/56 C07D491/04 C07D417/14 C07D405/14 C07D401/14 C07D413/14 C07D409/14 //(C07D491/04,317:00, 221:00)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 CO7D A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

CHEM ABS Data

Calégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, no. 10, 8 septembre 1997 (1997-09-08) Columbus, Ohio, US; abstract no. 135765q, SINGH, SHIV P. ET AL.: "Reactions of hydrazinoquinolines with	1
	trifluoromethyl-beta-diketones: structural and mechanistic studies." XP002133163 abrégé & J. FLUORINE CHEM.,	
	vol. 83, no. 1, - 1997 pages 73-79, -& DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'en ligne! CA 127:135765, XP002133165	
	composés avec RN 193203-45-1 et - 44-0 -/	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
 Catégories spéciales de documents cités: A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date 'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) 'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens P' document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée 	 'T' document uttérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la lechnique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention 'X' document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isotèmen! 'Y' document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier '8' document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
24 novembre 2000	19/12/2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationa Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	le Fonctionnaire autorisé
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van Bijlen, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deman ternationale No
PCT/FR 00/01816

	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	
Catégorie °	identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 196 36 509 A (BASF AG) 12 mars 1998 (1998-03-12) cité dans la demande revendications	1,9
A	EP 0 703 234 A (NIHON BAYER AGROCHEM K.K.) 27 mars 1996 (1996-03-27) cité dans la demande page 17, ligne 20 - ligne 24; revendication 1	1,9
,		-
•		·
		·

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Deman ternationale No PCT/FR 00/01816

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19636509 A	12-03-1998	AUCUN	
EP 703234 A	27-03-1996	JP 8143407 A US 5622914 A	04-06-1996 22-04-1997